

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL RESIDUO DE CAFÉ MOLIDO
EN LA REMOCIÓN DE MERCURIO (II) EN MATRICES ACUOSAS.

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
PROGRAMAS DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2017

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL RESIDUO DE CAFÉ
MOLIDO EN LA REMOCIÓN DE MERCURIO (II) EN MATRICES ACUOSAS.

JHONNY MARCELO PASTRANA MUÑOZ
NUBIA MARÍA MORA ALVAREZ

Trabajo de grado presentado al Comité Curricular y de Investigación del Departamento de
Química y Departamento de Recursos Naturales y Sistemas Agroforestales.

Directora
YOLANDA ANA MARÍA LAGOS MALLAMA
Magister en Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
PROGRAMAS DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2017

Las ideas y conclusiones aportadas en el presente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva de los autores.

Artículo 1ro del acuerdo No. 324 del 11 de octubre de 1966, emanado por el Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de Aceptación:

M. Sc. YOLANDA ANA MARÍA LAGOS MALLAMA

Directora

Magister DIANA MORALES

Jurado

M.Sc. HENRY ESCOBAR

Jurado

San Juan de Pasto, 10 de agosto de 2017

RESUMEN.

Entre las problemáticas ambientales más importantes que involucran las cuencas hidrográficas del país se encuentra el vertimiento directo de metales pesados altamente contaminantes, lo cual se constituye en un peligro para el equilibrio y natural funcionamiento de los ecosistemas acuáticos. Uno de estos metales es el mercurio, el cual se utiliza en procesos de extracción y purificación artesanal de oro. La bioadsorción, a través del uso de residuos agroindustriales, ha demostrado ser una alternativa para el tratamiento de matrices acuáticas contaminadas por metales, es una tecnología limpia, eficiente y económica para procesos de remediación ambiental; los principales factores asociados al proceso de adsorción de mercurio (II) por residuos de café, establecieron que este biomaterial presenta un alto potencial en la remoción de este metal, logrando una remoción máxima del 97 %, con una cinética de bioadsorción ajustada al modelo de segundo orden, implicando una reacción de quimisorción a través de los diferentes grupos funcionales presentes en el bioadsorbente; con una distribución homogénea de sitios activos finitos idénticos, de acuerdo al modelo de Langmuir; escasa área de superficie y uniformidad, energía de adsorción iguales en la superficie, dando como resultado una adsorción monocapa en el biomaterial; los resultados de regeneración de residuo de café muestran que esta se caracteriza por presentar baja capacidad de adsorción en usos repetidos

La estandarización del método espectrofotométrico UV-VIS para la determinación y cuantificación de mercurio (II), se encontró una sensibilidad en la técnica de análisis correspondiente a $0,260 \text{ Lmg}^{-1}$, límite mínimo cuantificable igual a 0,08, límite mínimo detectable igual a 0,02, porcentaje de desviación estándar relativa igual a 2 y un porcentaje de recuperación de 102; permitiendo establecer que existen adecuados niveles de precisión, exactitud y linealidad para el intervalo de trabajo comprendido entre 0,08 y $2,5 \text{ mgL}^{-1}$.

ABSTRACT.

Among the most important environmental problems that involve the country's watersheds is the direct dumping of heavy metals, which constitutes a danger to the balance and natural functioning of aquatic ecosystems, one of these metals is mercury, which is used in gold handcraft extraction and purification processes. Bioadsorption, through the use of agroindustrial residues, has proven to be an alternative for the treatment of metal contaminated water matrices, is a clean, efficient and economic technology for environmental remediation processes; the main factors associated to the mercury (II) adsorption process by coffee residues, established that this biomaterial presents a high potential in the removal of this metal, achieving a maximum removal of 97%, with a bioadsorption kinetics adjusted to the second order model, involving a reaction of chemisorption through the different functional groups present in the bioadsorbent, with a homogeneous distribution of identical finite active sites, according to the Langmuir model; low surface area and uniformity, adsorption energy equal at the surface, resulting in a monolayer adsorption in the biomaterial; The results of regeneration of coffee residue show that this is characterized by low adsorption capacity in repeated uses

The standardization of the UV-VIS spectrophotometric method for the determination and quantification of mercury (II) showed a sensitivity in the analysis technique corresponding to 0.260 Lmg^{-1} , minimum quantifiable limit equal to 0.08, detectable minimum limit equal to 0.02 and relative standard deviation percentage equal to 2 and a recovery rate of 102; allowing to establish that there are adequate levels of precision, accuracy and linearity for the working range between 0.08 and 2.50 mgL^{-1} .

TABLA DE CONTENIDO	PAG
1 TABLAS Y LISTAS	9
2 GLOSARIO	12
3 ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	13
4 OBJETIVOS	15
4.1 OBJETIVO GENERAL	15
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
5 INTRODUCCIÓN	16
6 ESTADO DEL ARTE	18
6.1 MARCO TEÓRICO	18
6.1.1 Mercurio	18
6.1.2 Procesos convencionales en la remoción de metales pesados	18
6.1.3 Bioadsorción de metales pesados	23
6.1.4 Equilibrio de adsorción	30
6.1.5 Cinética de adsorción	32
6.1.6 Desorción	34
6.1.7 Técnicas de cuantificación de iones metálicos en matrices acuosas	35
6.1.8 Espectrofotometría UV-VIS	35
6.1.9 Principios de la espectrofotometría de absorción molecular UV-VIS	36
6.2 DETERMINACIÓN DE MERCURIO (II) USANDO AGENTES QUELANTES	36
6.2.2 Surfactantes	38
6.3 MARCO REFERENCIAL	40
6.3.1 Acerca del uso de residuos agroindustriales como materiales eficaces en la remoción de metales pesados en sistemas de agua contaminada	40
6.3.2 Acerca del uso de residuos de café como materiales eficaces en la remoción de metales pesados en sistemas de agua contaminada	42
6.4 MARCO LEGAL	44
6.4.1 Marco legal internacional	44
6.4.2 Marco legal nacional	45
6.4.3 Marco legal departamental	45
7 METODOLOGÍA	46
7.1 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS	46
7.2 ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO UV-VIS PARA LA DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE MERCURIO (II) MEDIANTE LA FORMACIÓN DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN BIS(DIFENILTIOCARBAZONA) DE MERCURIO EN MEDIO MICELAR	47
7.2.1 Evaluación de solubilidad y estabilidad de disolventes para la preparación de la disolución saturada de ditizona.	47
7.2.2 Evaluación de SDS 5% y Tritón x-100 5% en la formación del compuesto de coordinación $[\text{Hg}(\text{DTZ})_2]$.	47
7.2.3 Optimización del método espectrofotométrico UV-VIS	48
7.2.4 Estandarización del método espectrofotométrico UV-VIS	49
7.3 EVALUACIÓN DE LOS PRINCIPALES FACTORES ASOCIADOS (PH, TEMPERATURA, CONCENTRACIÓN DEL METAL Y TIEMPO DE CONTACTO) AL PROCESO DE ADSORCIÓN DE MERCURIO (II) POR RESIDUO DE CAFÉ MOLIDO	51
7.3.1 Tratamiento del residuo de café molido	51
7.3.2 Optimización del proceso de bioadsorción	51
7.4 CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE MERCURIO (II) POR RESIDUO DE CAFÉ MOLIDO	52

7.4.1	Cinética de adsorción	52
7.4.2	Isotermas de adsorción	53
7.4.3	Cinética de desorción	53
8	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
8.1	ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO UV-VIS PARA LA DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE MERCURIO (II) MEDIANTE LA FORMACIÓN DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN BIS(DIFENILTIOCARBAZONA) DE MERCURIO EN MEDIO MICELAR	55
8.1.1	Evaluación de solubilidad y estabilidad de disolventes para la preparación de la solución saturada de ditizona	55
8.1.2	Evaluación de SDS y Tritón x-100 en la formación del compuesto de coordinación.	56
8.1.3	Superficie de respuesta del método espectrofotométrico UV-VIS	59
8.1.4	Estandarización del método espectrofotométrico UV-VIS	62
8.2	EVALUACIÓN DE LOS PRINCIPALES FACTORES ASOCIADOS (pH, TEMPERATURA, CONCENTRACIÓN DEL METAL Y TIEMPO DE CONTACTO) AL PROCESO DE ADSORCIÓN DE MERCURIO (II) POR RESIDUO DE CAFÉ MOLIDO	71
8.2.1	Superficie de respuesta para el proceso de bioadsorción	71
8.3	CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE MERCURIO (II) POR RESIDUO DE CAFÉ MOLIDO	79
8.3.1	Cinética de primer y segundo orden	81
8.3.2	Estudio de difusión intrapartícula	84
8.3.3	Isotermas de adsorción	85
8.3.4	Estudio de desorción	91
9	CONCLUSIONES	95
10	RECOMENDACIONES	96
11	BIBLIOGRAFÍA	97
12	ANEXOS	109

1 TABLAS Y LISTAS

Lista de esquemas

Esquema 1. Mecanismos de bioadsorción	25
Esquema 2. Tipo de adsorbentes	28
Esquema 3. Quelantes orgánicos para formar compuestos de coordinación.....	37

Lista de cuadros

Cuadro 1. Métodos convencionales de remoción de metales pesados	21
Cuadro 2. Características principales entre adsorción física y adsorción química.....	26

Lista de imagen

Imagen 1. Imagen SEM del residuo de café molido (café molido HV 12,5 KV, WD 9,6 mm det EDT, mode SE mag 2000 X, 30 μ m) antes de proceso de adsorción (izquierda), después del proceso de adsorción (derecha) y después del proceso de desorción (inferior).	90
---	----

Lista de gráficas

Gráfica 1. Puntos máximos de absorbancia para el compuesto de coordinación [Hg(DTZ) ₂]	57
Gráfica 2. Curva promedio compuesto de coordinación [Hg(DTZ) ₂] en Tritón x-100 5% y en SDS 5% a 90 min.....	58
Gráfica 3. Diagrama de Pareto para absorbancia	60
Gráfica 4. Superficie de respuesta estimada Tritón x-100 - tiempo	61
Gráfica 5. Superficie de respuesta estimada Tritón x-100 - ácido.....	62
Gráfica 6. Curvas de calibración para la estandarización del método.....	63
Gráfica 7. Curvas de calibración efecto matriz	66
Gráfica 8. Residuos para concentración final	72
Gráfica 9. Diagrama de Pareto para concentración final.....	74
Gráfica 10. Superficie de respuesta para la interacción concentración inicial vs temperatura.	74
Gráfica 11. Superficie de respuesta para la interacción pH vs temperatura	75
Gráfica 12. Espectro FTIR del residuo de café molido antes y después del proceso de adsorción.....	76
Gráfica 13. Superficie de respuesta para la interacción tiempo vs temperatura.....	78
Gráfica 14. Efecto del tiempo de contacto en la remoción de mercurio (II) por residuo de café molido (concentración metal 78,84 mgL ⁻¹ , dosis biomaterial 4 gL ⁻¹ , temperatura 33 °C, 375 rpm y pH 7)	80
Gráfica 15. Porcentaje de remoción de mercurio (II) por residuo de café molido (concentración metal 78,84 mgL ⁻¹ , dosis biomaterial 4 gL ⁻¹ , temperatura 33 °C, 375 rpm y pH 7)	80
Gráfica 16. Cinética de primer orden (concentración metal 78,84 mgL ⁻¹ , dosis biomaterial 4 gL ⁻¹ , temperatura 33 °C, 375 rpm y pH 7)	82

Gráfica 17. Cinética de segundo orden (concentración metal 78,84 mgL ⁻¹ , dosis biomaterial 4 gL ⁻¹ , temperatura 33 °C, 375 rpm y pH 7)	82
Gráfica 18. Adsorción/Desorción de N ₂ para residuo de café molido.....	83
Gráfica 19. Difusión intrapartícula para la adsorción de mercurio (II) en residuo de café molido (concentración metal 78,84 mgL ⁻¹ , dosis biomaterial 4 gL ⁻¹ , temperatura 33 °C, 375 rpm y pH 7)	84
Gráfica 20. Efecto de la concentración inicial en la adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido (dosis biomaterial 4 gL ⁻¹ , temperatura 33 °C, 375 rpm, pH 7 y tiempo 204 min).....	86
Gráfica 21. Isoterma de Langmuir de la adsorción de mercurio (II) en residuo de café molido (dosis biomaterial 4 gL ⁻¹ , temperatura 33 °C, 375 rpm, pH 7 y tiempo 204 min) ...	86
Gráfica 22. Factor de separación para la adsorción de mercurio (II) en residuo de café molido (dosis biomaterial 4 gL ⁻¹ , temperatura 33 °C, 375 rpm, pH 7 y tiempo 204 min) ...	87
Gráfica 23. Isoterma de Freundlich de la adsorción de mercurio (II) en residuo de café molido (dosis biomaterial 4 gL ⁻¹ , temperatura 33 °C, 375 rpm, pH 7 y tiempo 204 min) ...	88
Gráfica 24. Isoterma de Dubinin-Radushkevich de la adsorción de mercurio (II) en residuo de café molido (dosis biomaterial 4 gL ⁻¹ , temperatura 33 °C, 375 rpm, pH 7 y tiempo 204 min).....	89
Gráfica 25. Comportamiento de desorción de mercurio (II) en HCl y HNO ₃ 0,5 M (dosis biomaterial 4 gL ⁻¹ , temperatura 33 °C y 375 rpm)	92

Lista de tablas

Tabla 1. Bioadsorbentes utilizados en la remoción de metales pesados	28
Tabla 2. Composición elemental del residuo de café	29
Tabla 3. Criterios del factor de separación	31
Tabla 4. Equipos, materiales y reactivos	46
Tabla 5. Cantidad de disolución estándar de HgCl ₂	48
Tabla 6. Rango y niveles de los factores concentración de Tritón x-100, concentración de H ₂ SO ₄ y tiempo	48
Tabla 7. Cantidad de disolución estándar de HgCl ₂ en matriz de café.....	50
Tabla 8. Rangos y niveles para las variables pH, concentración inicial de mercurio (II), tiempo de contacto y temperatura.....	51
Tabla 9. Rangos y niveles de los factores pH, concentración Hg(II), tiempo y temperatura.....	52
Tabla 10. Datos de absorbancia para ditizona	55
Tabla 11. Contraste de significación para la estabilidad de ditizona.....	56
Tabla 12. Contraste de significación para la estabilidad del compuesto de coordinación ...	58
Tabla 13. Datos absorbancia diseño 2 ³ con puntos estrella.....	59
Tabla 14. ANOVA de la superficie de respuesta para absorbancia.....	60
Tabla 15. Condiciones óptimas para absorbancia	61
Tabla 16. Estadística de regresión para la verificación del método	63
Tabla 17. Efecto matriz en la determinación de [Hg(DTZ) ₂].....	67
Tabla 18. Datos para la determinación de precisión en condiciones de repetibilidad.....	67
Tabla 19. Estadística descriptiva para la determinación de repetibilidad.....	68
Tabla 20. Datos para la determinación de precisión en condiciones de reproducibilidad intermedia	69
Tabla 21. ANOVA para la reproducibilidad intermedia	70

Tabla 22. Análisis de Exactitud para la determinación de Hg (II)	70
Tabla 23. ANOVA para concentración final de mercurio (II)	71
Tabla 24. Matriz experimental para la superficie de respuesta	72
Tabla 25. ANOVA para concentración final mercurio (II)	73
Tabla 26. Características espectrales del FTIR para residuo de café molido	77
Tabla 27. Condiciones óptimas para la remoción de mercurio (II) por residuo de café	79
Tabla 28. Datos cinética de adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido.....	79
Tabla 29. Datos de los modelos cinéticos de adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido.....	81
Tabla 30. Constantes cinéticas para la adsorción de mercurio (II) en residuo de café molido	83
Tabla 31. Datos de equilibrio para la adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido	85
Tabla 32. Parámetros de equilibrio para la adsorción de mercurio (II) sobre residuo de café molido.....	87
Tabla 33. Datos cinética de desorción de mercurio (II) en HCl y HNO ₃ al 0,5M	91
Tabla 34. Evaluación de concentración de HCl en el proceso de desorción	92
Tabla 35. Evaluación de la regeneración de residuo de café molido	93

2 GLOSARIO

ADSORBATO: sustancia metálica que se bioadsorbe.

BIOADSORBENTE: fase en que se concentra el adsorbato.

BIOADSORCIÓN: término empleado para describir el fenómeno de captación pasiva, de sustancias contaminantes, basado en la propiedad que ciertos tipos de biomásas inactivas o muertas pueden enlazar y acumular diferentes tipos de contaminantes.

METAL PESADO: elemento químico tóxico, que afecta el comportamiento normal de los seres vivos.

DISEÑO FACTORIAL: es el estudio simultáneo de los efectos de varios factores que pueden influir en una variable respuesta.

FACTORES: cualquier influencia que afecta la variable respuesta (excluyendo a los tratamientos) estos son controlados casi completamente por el experimentador.

ISOTERMA: es la relación que existe entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente en equilibrio a presión y temperatura constante.

CINÉTICA: es la velocidad de atrapamiento del adsorbato por el adsorbente a presión y temperatura constante.

DESORCIÓN: es el proceso donde se libera el metal retenido en el proceso de adsorción.

REGENERACIÓN: es el proceso donde se devuelven las propiedades de bioadsorción al material, para su posterior reutilización.

RESIDUO: Aquel producto, material o elemento que después de haber sido producido, manipulado o usado no tiene valor para quien lo posee.

ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS: es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución.

MATRIZ: el material en el cual el analito o analitos de interés están presente.

INTERVALO LINEAL: es la capacidad de un método analítico para dar resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito dentro de un intervalo dado.

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN: es la concentración más baja a la cual el analito puede cuantificarse con una precisión y veracidad aceptables bajo las condiciones experimentales establecidas.

LÍMITE DE DETECCIÓN: es la concentración más baja a la cual puede detectarse el analito, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones experimentales establecidas.

SENSIBILIDAD: es la pendiente del intervalo de trabajo y cuanto mayor es esta, mayor es la sensibilidad del método.

REPRODUCIBILIDAD: grado de concordancia entre resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes porciones de una muestra homogénea por dos analistas o instrumentos diferentes, usando el mismo método en diferentes días.

QUELANTE: es una sustancia que forma compuestos de coordinación con iones metálicos.

SURFACTANTES O TENSOACTIVO: son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases.

ANFIFÍLICAS: son moléculas que poseen un extremo hidrófilo, es decir, que es soluble en agua y otro que es hidrófobo, el cual rechaza el agua.

3 ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

C: Concentración en (mgL^{-1})
 C_o: Concentración inicial en (mgL^{-1})
 C_f: Concentración final en (mgL^{-1})
 C_e: Concentración en equilibrio en (mgL^{-1})
 K₁: Constante cinética de primer orden ($\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1}$)
 K₂: Constante cinética de segundo orden ($\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1}$)
 K_d: Constante para el modelo de difusión de intrapartícula
 q_{max}: Constante de Langmuir relacionada con la capacidad de bioadsorción
 K_L: Constante de Langmuir relacionada con la afinidad de sitios activos
 K_F: Constante de Freundlich relacionada con la capacidad de bioadsorción
 n: Constante de Freundlich relacionada con la afinidad entre adsorbato y el adsorbente
 q_e: Concentración de metal en equilibrio sobre el bioadsorbente en (mgg^{-1})
 q_t: Capacidad de bioadsorción en el tiempo t (mgg^{-1})
 t: Tiempo de contacto (min)
 mg: Masa en miligramos
 L: Litros
 mL: Mililitros
 Hg: Mercurio
 HgCl₂: Cloruro de mercurio (II)
 [Hg(DTZ)₂]: Bis(difeniltiocarbazona) de mercurio
 pH: Potencial de hidrógeno
 EAA-VF: Espectroscopia de adsorción atómica por vapor frío
 UV-VIS: Espectrofotometría de adsorción ultra violeta
 FTIR: Difracción de rayos infrarrojo
 SEM: Microscopia electrónica de barrido
 BET: Isoterma Brunauer–Emmett–Teller
 M: Molaridad
 g: Masa en gramos
 V_d: Volumen de la disolución
 ppm: Partes por millón
 ppb: Partes por billón
 rpm: Revoluciones por minuto
 ab: Absorbancia
 ISO: International Organization for Standardization en español: Organización Internacional de Normalización
 ICONTEC: Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación
 MADS: Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible
 LD: Límite de detección
 LC: Límite de cuantificación
 °C: Grado centígrado
 min: Minutos
 μ: Micro
 Fd: Factor de dilución
 r: Coeficiente de correlación

R^2 : Coeficiente de determinación
ANOVA: Análisis de varianza
%DER: Porcentaje desviación estándar relativa
Ho: Hipótesis nula
S: Desviación estándar
b: Pendiente de la curva calibración
a: Intercepto de la curva de calibración
Sa: Desviación o error aleatorio en el intercepto
Sb: Desviación o error aleatorio en la pendiente
Sy/x: Desviación o error aleatorio en la dirección Y de la curva
tc: t-student tabulado
tcal: t-student calculado
GL: Grados de libertad
CM: Cuadrado medio
SC: Suma de cuadrados

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad adsorción que tienen el residuo de café molido en la remoción de mercurio (II) en una matriz acuosa.

4.2 Objetivos específicos

- Estandarizar el método espectrofotométrico UV-VIS para la determinación y cuantificación de mercurio (II) mediante la formación del compuesto de coordinación bis(difeniltiocarbazona) de mercurio en medio micelar.
- Evaluar los principales factores asociados (pH, temperatura, concentración metal y tiempo de contacto) al proceso de adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido.
- Realizar la cinética e isothermas de bioadsorción de mercurio (II) por residuo de café molido.

5 INTRODUCCIÓN

La toxicidad de los metales pesados constituye un riesgo muy serio para la contaminación del ambiente ya que son sustancias con gran estabilidad química ante los procesos de biodegradación (Riofrio Jumbo, 2016; Vergara Estupiñán & Rodríguez Africano, 2015). El mercurio es uno de los metales con mayor impacto sobre el ecosistema y desde hace varias décadas ha sido objeto de innumerables estudios; es un contaminante persistente en el ambiente y muy tóxico en general para los seres humanos.

La principal fuente de contaminación mundial de este metal proviene de la minería artesanal aurífera de las zonas tropicales, particularmente en Brasil, Colombia, Ecuador, Perú y Bolivia, es originada en los procesos de beneficio del oro, el cual es extraído con mercurio metálico para formar una amalgama (MADS, 2012; Pérez & Betancur, 2016; Tejada-Tovar, Villabona-Ortiz, & Garcés-Jaraba, 2015). La extracción de oro artesanal aprovecha el método de amalgamación ya que resulta una técnica muy sencilla y económica por lo que ha sido un medio de sustento social en más de cinco décadas en muchos países en vía de desarrollo.

Actualmente existen diferentes métodos convencionales para el tratamiento de efluentes con metales pesados, tales como, precipitación química, electrodiálisis, ultrafiltración, intercambio iónico, adsorción, entre otros. Estos procesos resultan costosos e ineficaces especialmente cuando la concentración de metales es muy baja. Asimismo, los métodos químicos pueden provocar elevados costos puesto que los agentes usados no pueden ser recuperados para su posterior reutilización (Dávila Guzmán, 2012; Martínez Valdez, Campos Medina, & Balderas, 2014; Plaza Cazón, 2012).

La adsorción es un proceso atractivo debido a la ventaja de utilizar materiales con una alta área superficial y una gran capacidad de adsorción, aunque en algunos casos el alto costo de los adsorbentes (carbón activado, resinas sintéticas, etc.) y de su regeneración, limitan su aplicación en el ámbito industrial (G. Kyzas, Bikiaris, Kostoglou, & Lazaridis, 2013; Tovar, Ortiz, & Rangel, 2012). Sin embargo, la bioadsorción es una técnica que actualmente surge como una alternativa en los procesos de remediación ambiental, a través del uso de biopolímeros naturales como bioadsorbentes de especies metálicas en disolución acuosa, involucrando fenómenos fisicoquímicos y biológicos en donde los metales pueden ser removidos por adsorción tradicional o por quelación debido a la presencia de grupos orgánicos (Kamel, 2013; Tovar et al., 2012; Vizcaíno Mendoza & Fuentes Molina, 2015; G. Z. Kyzas & Kostoglou, 2014; Mondal, Nandi, & Purkait, 2013). Entre estos materiales se encuentran los desechos de tipo agroindustrial como cáscaras, cortezas, tallos, entre otros.

El uso de biomásas como materiales adsorbentes es amigable con el ambiente, ya que permite la reutilización de materiales de desecho y la descontaminación de aguas residuales. Uno de los objetivos primordiales en el campo de la bioadsorción es la identificación de los tipos de adsorción involucrados en la remoción de metales pesados por bioadsorbentes. Por lo tanto, la identificación del comportamiento cinético e isotérmico y la influencia de los factores en el proceso de bioadsorción (pH, concentración del ion metálico, tiempo de contacto y temperatura) deben ser investigados.

Los granos y el desecho de café han demostrado su eficacia en la remoción de iones de metales pesados como cadmio (II), cromo (IV), cobre (II) y zinc (II), entre otros (Alluri et al., 2007; Azouaou, Sadaoui, Djaafri, & Mokaddem, 2010; G. Kyzas et al., 2013; G. Z. Kyzas, 2012; Oliveira, Franca, Oliveira, & Rocha, 2008; D Pujol et al., 2013; Utomo & Hunter, 2006). En este proyecto se pretende analizar la eficacia del residuo de café molido, considerado un desecho doméstico de tipo agroindustrial que se descarta luego de extraer su aroma y sabor en la bebida, como adsorbente para la remoción de mercurio (II) en aguas contaminadas por fuentes artesanales e industriales.

6 ESTADO DEL ARTE

6.1 Marco teórico

6.1.1 Mercurio

Los metales pesados constituyen un riesgo muy serio para la contaminación del ambiente puesto que son sustancias con gran estabilidad química, generando problemas de bioacumulación en los seres vivos puesto que son incapaces de metabolizarlos (Riofrio Jumbo, 2016; Vergara Estupiñán & Rodríguez Africano, 2015). Los metales como: plomo, cadmio, zinc y mercurio, se clasifican dentro de los mayores agentes tóxicos asociados a la contaminación ambiental e industrial. Los cationes de Pb^{2+} y Hg^{2+} , que son ácidos blandos de acuerdo a la consideración de Lewis, tienen tendencia a enlazarse a bases blandas (He, Zhao, Yao, & Yang, 2015; Jia et al., 2016; Valencia Ríos & Castellar Ortega, 2013), por ejemplo a los restos de proteínas sulfuradas (cisteínas que contiene un grupo RSH, base blanda) ejerciendo de esta forma su acción tóxica.

El mercurio es uno de los metales con mayor impacto sobre el ecosistema y desde hace varias décadas ha sido objeto de innumerables estudios; es un contaminante persistente y muy tóxico tanto para especies animales como para los seres humanos (Tejada-Tovar et al., 2015), puesto que se ha establecido que pueden desarrollar alteraciones en las funciones del sistema nervioso en las personas expuestas a niveles bajos de metilmercurio, con secuelas neurofisiológicas (MADS, 2012; Pérez & Betancur, 2016; Tejada-Tovar et al., 2015).

La principal fuente de contaminación mundial de este metal proviene de la minería artesanal (Riofrio Jumbo, 2016). La contaminación con mercurio en las zonas tropicales, particularmente en Brasil, Colombia, Ecuador, Perú y Bolivia es originada en los procesos de beneficio del oro, el cual es extraído mezclando la roca triturada enriquecida con el metal precioso con mercurio metálico para formar una amalgama, la cual es presionada con la mano para remover el exceso de mercurio (MADS, 2012; Pérez & Betancur, 2016; Webster, 2012).

6.1.2 Procesos convencionales en la remoción de metales pesados

El control y vertimiento de metales pesados y la eliminación de los mismos en fuentes hídricas disponibles se ha convertido en un reto para este siglo. Comúnmente se utilizan procedimientos convencionales para la eliminación de iones metálicos en aguas residuales contaminadas, las cuales incluyen el intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodiálisis, la precipitación, coagulación, floculación, y nanofiltración (Dávila Guzmán, 2012; Plaza Cazón, 2012; Srivastava & Goyal, 2010; Tovar et al., 2012).

Precipitación Química: este proceso es ampliamente aplicable en el tratamiento de las aguas residuales crudas y es quizás la tecnología más aplicada. La precipitación química incorpora el aumento del pH en las aguas residuales mediante la adición de productos químicos alcalinos. Al aumentar el pH, el medio alcalino generado precipita los metales

pesados como hidróxidos que a su vez son separados de la disolución (Angeles, 2008; Srivastava & Goyal, 2010). La principal desventaja de este método es que produce una gran cantidad de lodos y en el caso de metales tóxicos, es necesario que los lodos se depositen como residuos peligrosos aumentando el costo del tratamiento, lo cual ha limitado la aplicación en el tratamiento de efluentes acuosos (Bustamante Alcántara, 2011; Izquierdo Sanchis, 2010).

El proceso de ablandamiento de mercurio con cal es moderadamente efectivo y dependiente del pH y llega a 30% con pH 9,4 y alcanza entre 60 y 80% con pH entre 10,7 y 11,4 (Barrenechea Martel, Maldonado Yactayo, & Aurazo de Zumaeta, 2004).

La floculación y coagulación: La floculación es un proceso esencial para sistemas de purificación del agua, se realiza al añadir un coagulante creando una atracción de partículas en suspensión, formando agrupaciones de partículas llamadas flóculos que posteriormente se precipitan y son eliminados a través de la sedimentación y filtración; es el proceso fisicoquímico más comúnmente utilizado para eliminar partículas en suspensión en plantas de tratamiento de agua. Existen tres tipos principales de coagulantes químicos, electrolitos inorgánicos, por ejemplo, alumbre, cal, cloruro férrico, sulfato anhidro; polímeros orgánicos; y polielectrolitos sintéticos con grupos funcionales Aniónicos y Catiónicos que se utilizan a menudo para la precipitación (Srivastava & Goyal, 2010).

Experimentalmente, se ha comprobado que el tratamiento convencional de coagulación-filtración mediante aluminio o sulfato férrico puede remover entre 70 y 80% de mercurio inorgánico en aguas crudas turbias. Sin embargo, en aguas claras la remoción puede reducirse a la mitad o menos (Barrenechea Martel et al., 2004).

Electrocoagulación: La electrocoagulación se basa en un principio de coagulación, la formación del coagulante se lleva a cabo por corriente eléctrica que es aplicada al medio líquido contaminado. Así, la electrocoagulación es un proceso en el cual las partículas contaminantes suspendidas son desestabilizadas, emulsionadas o disueltas en un medio acuoso, induciendo corriente eléctrica en el agua a través de placas metálicas paralelas de diversos materiales, siendo el hierro y el aluminio los más utilizados (Srivastava & Goyal, 2010).

El tratamiento por electrocoagulación remueve más del 90% del contaminante, la remoción de mercurio en agua minera, a condiciones óptimas de remoción alcanzan remociones de hasta 90.39%, sin embargo la implementación de este método presenta costos elevados (Peña, Negrete, Hernandez, & Sánchez).

Intercambio Iónico: Los procesos de intercambio de iones se han utilizado principalmente para desionizar, desinfectar o limpiar macromoléculas presentes en el agua (Srivastava & Goyal, 2010), también se ha aplicado en la remoción de metales en residuos acuosos provenientes de las industrias metalúrgicas (Bustamante Alcántara, 2011). Los materiales de intercambio se conocen con el nombre de resinas de intercambio iónico (funcionalizados poroso o polímeros de gel), zeolitas, montmorillonita, arcilla, humus del suelo, y resinas orgánicas producidas sintéticamente. Las resinas orgánicas sintéticas se utilizan con frecuencia hoy en día debido a que sus características se pueden adaptar para aplicaciones

específicas (Srivastava & Goyal, 2010). Cuando la resina se agota tras cierto tiempo de funcionamiento, se hace necesaria su regeneración y por ende los costes de operación son mayoritarios, siendo imprescindible su optimización tanto desde el punto de vista económico como medioambiental.

Se ha probado experimentalmente que las resinas de intercambio iónico son efectivas en la remoción de mercurio hasta 98%, tanto en la forma orgánica como inorgánica (Barrenechea Martel et al., 2004).

El intercambio iónico es un intercambio de iones entre dos electrolitos o entre una disolución de electrolito y un complejo. En la mayoría de los casos el término se utiliza para denotar los procesos de purificación, la separación, la descontaminación de sistemas acuosos y otras disoluciones que contienen iones intercambiables como los iones poliméricos. Los intercambiadores catiónicos son intercambiadores de carga positiva (cationes) o intercambiadores de aniones que intercambian iones con carga negativa (aniones) (Srivastava & Goyal, 2010). En el caso concreto de los metales pesados, suelen usarse resinas catiónicas con una matriz de poliestireno insolubles cargada con grupos funcionales complejantes. Su regeneración suele llevarse a cabo utilizando ácidos minerales. El intercambio iónico permite eliminar metales presentes en elevada concentración en aguas residuales (Izquierdo Sanchis, 2010).

Osmosis Inversa: (RO) presenta una posición única en el área de tratamiento de agua, es el método más económico de la eliminación 90-99% de todos los contaminantes. La estructura de poros de las membranas de ósmosis inversa es mucho más apretada que las membranas de UF. Membranas de ósmosis inversa son capaces de rechazar prácticamente todas las partículas, bacterias y compuestos orgánicos de peso molecular mayores a 300 Da (Srivastava & Goyal, 2010). El proceso ocurre naturalmente cuando dos disoluciones con concentraciones diferentes son separadas por una membrana semipermeable. En los sistemas de purificación de agua, se aplica presión hidrostática a la disolución concentrada para contrarrestar la presión osmótica, de manera que los compuestos son retenidos por la membrana y el agua pasa a través de ésta. Se utiliza una membrana densa, normalmente de acetato de celulosa o de poliamidas aromáticas, cuyo espesor debe ser relativamente elevado para soportar las elevadas presiones a las que es sometida (Izquierdo Sanchis, 2010).

La eliminación de iones metálicos por permeación a través de membranas semipermeables, es capaz de remover hasta el 99.5 % de la contaminación (Tovar et al., 2012).

Electrodiálisis: (ED) se utiliza para transportar iones de sal de una disolución a través de membranas de intercambio iónico a otra disolución bajo la influencia de una diferencia de potencial eléctrica aplicada. Las membranas selectivas son catión o anión, que básicamente significa que iones positivos o iones negativos fluirán a través de la membrana (Srivastava & Goyal, 2010). Las membranas catiónicas se usan para la separación de metales pesados con concentraciones inferiores a 1 mg/mL, ya que están formadas de polielectrolitos con carga negativa, de este modo rechazan iones cargados negativamente y permiten que iones con carga positiva fluyan a través de ella; está hecha de una configuración llamada célula de electrodiálisis.

Adsorción: representa un fenómeno donde las moléculas a ser adsorbidas se adhieren a la superficie de partículas de diferentes tipos de materiales (Ngoh, 2006). Las fuerzas intermoleculares implicadas en el proceso de adsorción son de la misma naturaleza que las fuerzas existentes en el seno de un líquido o de un sólido, en el interior de una fase, las fuerzas que mantienen unidas las diferentes partes de la misma se encuentran compensadas en todas direcciones. Este equilibrio de fuerzas se altera en la superficie del adsorbente, como consecuencia del acercamiento de las moléculas de adsorbato. Cuando el balance de fuerzas en la superficie no está compensado, aparece una fuerza neta normal a la superficie, responsable del fenómeno de adsorción. La energía de adsorción determina el tiempo que permanece en la superficie del adsorbente las distintas especies (Ania & Concepción, 2011).

El carbón activado remueve hasta el 90% de la concentración inicial de ión Hg^{2+} y es altamente efectivo en la aplicación de efluentes contaminados (Rojas, Guerrero, Vásquez, & Valencia, 2012).

Nanofiltración: Es una técnica de tratamiento de agua relativamente reciente que utiliza membranas con poros muy pequeños (<1 nm) y requiere presiones de funcionamiento en el rango de 10-50 bar. Por lo tanto, las membranas empleadas para la nanofiltración son capaces de retener especies neutras con peso molecular <200300 g/mol, y también para rechazar iones inorgánicos por un mecanismo de exclusión por tamaño en combinación con las interacciones electrostáticas entre los iones y la membrana cargada (Rubio, Calderón, Gualtero, Acosta, & Rojas, 2015).

Cuadro 1. Métodos convencionales de remoción de metales pesados

<i>Método</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
Coagulación floculación	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada remoción de partículas coloidales y suspendidas. • El sistema coagulación-floculación se puede llevar a cabo en la misma unidad de operación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Gasto elevado cuando no se realiza adecuadamente. • Genera lodos de alto costo de tratamiento. • Se necesitan de coagulantes para el proceso. • No permiten tratar todos los metales pesados en aguas residuales por lo que requieren de la utilización de otra técnica acoplada para completar el proceso.
Precipitación	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidad de operación. • Alto nivel de eliminación de metales pesados. • Bajo costo de operación. 	<ul style="list-style-type: none"> • La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento. • No es selectivo. • Se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del efluente. • Generación de lodos con alto costo de tratamiento. • No permite la remoción de concentraciones bajas

Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Es posible la eliminación de metales a muy bajas concentraciones. • Presentan alta selectividad. 	<ul style="list-style-type: none"> • La presencia de calcio, sodio y magnesio disminuye su rendimiento debido a que pueden saturar la resina. • La posible competencia entre metales pesados y otros cationes. • Las resinas no son muy tolerantes al cambio en pH. • Los materiales orgánicos pueden envenenar la resina. • La disolución contaminada debe de ser previamente tratada para eliminar los materiales en suspensión.
Osmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> • Altos niveles de remoción. • Es un proceso fácilmente automatizado. • No hay cambio en la composición química de las aguas residuales. • La recuperación de metales pesados es posible. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mediana selectividad y tolerancia a cambios de pH. • Bajo tiempo de vida con disoluciones corrosivas. • Requiere de presiones muy altas para su funcionamiento. • Requiere de mantenimiento frecuente para evitar saturación de la membrana. • Alto costo por reemplazar la membrana. • Es necesario separar las partículas insolubles o en suspensión para evitar saturación de las membranas.
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> • Altamente efectivo a muy bajas concentraciones de metal. • Fácil de operar. • Permite la fijación de metales en presencia de otros cationes. • La recuperación de metales pesados es posible. • El adsorbente puede ser regenerado. 	<ul style="list-style-type: none"> • El costo del adsorbente y su regeneración pueden ser muy altos. • La capacidad de adsorción es altamente dependiente del pH. • Es necesario eliminar los materiales en suspensión antes de que el efluente sea tratado.
Electrocoagulación	<ul style="list-style-type: none"> • Los costos de operación son menores comparativamente con los de procesos convencionales usando polímeros. • Requiere de equipos simples y de fácil operación. • Elimina requerimientos de almacenamiento y uso de productos químicos. • Genera lodos más compactos y en menor cantidad, lo que involucra menor problemática de disposición de estos lodos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Es necesario reponer los electrodos de sacrificio. • Los lodos contienen altas concentraciones de hierro y aluminio, dependiendo del material del electrodo de sacrificio utilizado. • Puede ser un tratamiento costoso en regiones en las cuales el costo de la energía eléctrica sea alto. • El óxido formado en el ánodo puede, en muchos casos, formar una capa que impide el paso de la corriente eléctrica, disminuyendo de esta forma la eficiencia del proceso.
Electrodialisis	<ul style="list-style-type: none"> • Se puede agregar en el uso de sistemas pequeños, por lo general funciona automáticamente con 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere de gran cantidad de energía para producir la corriente constante que impulsa la

	pocos requisitos de mantenimiento y funcionamiento.	purificación y bombea el agua a través del sistema.
	<ul style="list-style-type: none"> • Puede utilizar diferentes fuentes de energía eléctrica (combustibles fósiles o renovables como solar o eólica). 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesita purificación previa. • No se puede usar para aguas de dureza superior a 1mg/ml.
Nanofiltración	<ul style="list-style-type: none"> • Ampliamente aplicable en efluentes industriales 	<ul style="list-style-type: none"> • La presión requerida es mayor que la requerida en la micro y ultrafiltración y la productividad es mucho más baja • El costo de las membranas es alto • El tiempo de operación es alto

Fuente: (Dávila Guzmán, 2012; Martínez Valdez et al., 2014; Restrepo Acevedo, 2015)

En el cuadro 1 se presentan las principales ventajas y desventajas de los métodos convencionales, como se puede observar existen diversas tecnologías, que hacen frente a este tipo de desechos tóxicos. Estos métodos pueden remover hasta el 99% de la toxicidad de estos metales, desafortunadamente, a pesar de su eficacia, el alto costo de instalación y mantenimiento de estas tecnologías hace imposible su aplicación a las pequeñas y medianas empresas (G. Kyzas et al., 2013; Tovar et al., 2012), más aún en la explotación minera artesanal por lo que se hace necesario la búsqueda e implementación de otros sistemas descontaminantes.

6.1.3 Bioadsorción de metales pesados

El término bioadsorción es el fenómeno de captación pasiva, de sustancias contaminantes que ha demostrado ser una alternativa para el tratamiento de diferentes efluentes industriales con respecto a los métodos fisicoquímicos anteriormente descritos (Kamel, 2013; Plaza Cazón, 2012). En el proceso de bioadsorción se utilizan materiales de origen biológico los cuales se encuentran en gran abundancia y son fácilmente transformables a bioadsorbentes (G. Z. Kyzas & Kostoglou, 2014). El tratamiento de estos efluentes mediante adsorbentes extraídos de biomasa residual ha sido estudiado durante los últimos años como una alternativa económica y eficiente, con posibilidades para su aplicación industrial (Tovar et al., 2012; Vizcaíno Mendoza & Fuentes Molina, 2015) por ser una alternativa técnica y económicamente viable, por su capacidad de depuración, por su bajo costo de operación y por ser considerada una tecnología “limpia” en la separación de metales tóxicos en disoluciones acuosas (G. Z. Kyzas & Kostoglou, 2014; Mondal, Nandi, & Purkait, 2013).

Por otra parte, la bioadsorción es un fenómeno físico que implica la acumulación o concentración de una sustancia en una superficie o interfase, siendo la sustancia que se adsorbe el adsorbato (fase líquida) y la fase donde ocurre la adsorción el adsorbente (fase sólida) (Bustamante Alcántara, 2011). Debido a la gran afinidad del adsorbente por las especies del adsorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos (Dávila Guzmán, 2012; Garces Jaraba, Coavas Romero, & Tejada Tovar, 2012; Martínez Valdez et al., 2014; Plaza Cazón, 2012; Srivastava & Goyal, 2010). Así, los iones metálicos se adhieren a la superficie activa del material orgánico vivo o inerte; este

proceso se caracteriza, por la unión rápida y reversible de ciertos iones a la superficie del bioadsorbente.

Numerosos grupos químicos, contenidos en los biomateriales, contribuyen a la bioadsorción de metales. Estos grupos pueden ser de tipo hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, amino, imidazol, fosfonato, y fosfodiéster, conocidos por su potencial nucleófilo y que son los responsables de la capacidad de bioadsorción de estas biomasas. La importancia de cualquier grupo para la bioadsorción de ciertos metales depende de factores tales como el número de sitios en el material bioadsorbente, la accesibilidad de los sitios, el estado químico de los sitios (disponibilidad), y la afinidad entre el sitio y metal (Dávila Guzmán, 2012; Plaza Cazón, 2012; D Pujol et al., 2013; Tovar et al., 2012).

Por último hay que destacar que la bioadsorción es muy efectiva en el tratamiento de concentraciones metálicas de rango inferior a 100 mgL^{-1} , donde la aplicación de los métodos fisicoquímicos no es técnica ni económicamente factible (Martínez Valdez et al., 2014). A continuación, se presentan algunos ejemplos que confirman esta aseveración.

Amarasinghe et al., 2007, encontraron que el residuo de té presenta altos porcentajes de remoción de Cu(II) y Pb(II) en un rango de concentración comprendido entre $20\text{--}100 \text{ mgL}^{-1}$ (Amarasinghe & Williams, 2007).

Azouaou et al., 2010, evaluó la remoción de Cd(II) ($0\text{--}100 \text{ mgL}^{-1}$) con residuos de café, encontrando altos porcentajes de remoción a bajas concentraciones de este metal (Azouaou et al., 2010).

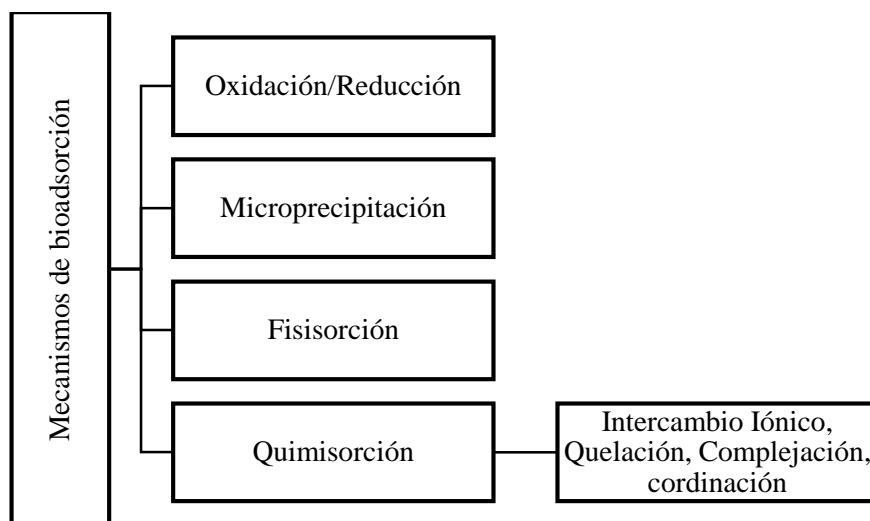
Sánchez et al., 2011, estudiaron la remoción de varios metales pesados a concentraciones comprendidas entre $0\text{--}25 \text{ mgL}^{-1}$, utilizando adsorbentes derivados de extractos de taninos, obteniendo buenos porcentajes de remoción (Sánchez-Martín, Beltrán-Heredia, & Encinas-Sánchez).

6.1.3.1 Mecanismos de fijación de metales pesados

La complejidad de los bioadsorbentes implica que el metal sea capturado de diferentes maneras por las paredes celulares de estos. Por lo tanto los mecanismos de adsorción se diferencian dependiendo del metal o del biomaterial (Fomina & Gadd, 2014). La unión de los centros activos del material orgánico y los iones metálicos se da mediante la formación de compuestos de coordinación, intercambio iónico, precipitación o microprecipitación y adsorción física (Martínez Valdez et al., 2014). Estos mecanismos fisicoquímicos explican la retención o secuestro del metal en diferentes partes del bioadsorbente.

En el esquema 1 se resume los mecanismos de bioadsorción que debido a la complejidad del biomaterial puede actuar de forma individual o conjunta.

Esquema 1. Mecanismos de bioadsorción



Fuente: (Abbas, Ismail, Mostafa, & Sulaymon, 2014; Fomina & Gadd, 2014; Liu & Lee, 2014; Srivastava & Goyal, 2010)

La discusión de los fundamentos de la bioadsorción es útil para distinguir entre la adsorción física o fisisorción, que implica solamente las fuerzas intermoleculares relativamente débiles y quimisorción que implica esencialmente la formación de enlaces químicos entre la molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente.

Adsorción química: Cuando en el proceso de adsorción se dan fuerza de tipo covalente se denomina adsorción química o quimisorción, en este proceso se forman enlaces fuertes entre los centros activos del adsorbente y el adsorbato, donde se requiere una transferencia de electrones, asemejando así a una reacción química (Garces Jaraba et al., 2012).

Intercambio iónico: Esta es una reacción química característica de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) presentes en la superficie de la biomasa (Hubbe, Hasan, & Ducoste, 2011; Plaza Cazón, 2012). Este tipo de fijación es rápido, reversible y es el que más se da en la superficie del biomaterial (Abbas et al., 2014).

Compuestos de coordinación o quelación: El metal se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces de coordinación, después de haberse llevado a cabo dicha interacción; es así como el metal se puede unir a estos centros a través de ligandos mono, bidentados y quelatos (Dávila Guzmán, 2012; Michalak, Chojnacka, & Witek-Krowiak, 2013).

Precipitación o microprecipitación: El mecanismo está asociado a la formación de compuestos de coordinación en la pared celular que posteriormente son hidrolizados y

sucede cuando la solubilidad del metal alcanza su valor límite. La precipitación se manifiesta en la superficie del bioadsorbente o en su interior y no necesariamente en el conjunto de la disolución (Trujillo Miranda, 2016).

Adsorción física: En el mecanismo que se encuentran asociadas interacciones electrónicas generadas por fuerzas de Van del Waals como las interacciones tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido o fuerzas de dispersión, se usa el término de adsorción física o fisisorción. En este tipo de adsorción, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino que está libre de trasladarse en la interfase, por lo que las fuerzas de atracción de los metales a la superficie del sólido son relativamente débiles (Singh & Kaushal, 2013). En este caso la bioadsorción es rápida y reversible formando una capa delgada que cubre toda la superficie adsorbente (Srivastava & Goyal, 2010). Sin embargo puede extenderse también más allá de una monocapa, ya que las fuerzas físicas puede funcionar a cualquier distancia dada (Yagub, Sen, Afroze, & Ang, 2014).

Aunque esta distinción es conceptualmente útil hay muchos casos intermedios y no siempre es posible categorizar un sistema particular de manera inequívoca. En el cuadro 2 se mencionan las diferencias entre adsorción física y adsorción química.

Cuadro 2. Características principales entre adsorción física y adsorción química

<i>Propiedad</i>	<i>Adsorción física</i>	<i>Adsorción química</i>
Entalpía de adsorción	<83 KJ mol ⁻¹	83 KJ-420 KJ mol ⁻¹
Especificidad	Baja	Alta
Tipo de interacción	Fuerzas dispersivas	Enlaces químicos
Reversibilidad	Reversible	Irreversible
Control de reacción	Difusión	Reacción química

Fuente: (García Asenjo, 2014)

6.1.3.2 Factores que influyen en la adsorción en fase líquida

Los factores que influyen en la adsorción en fase líquida de un determinado adsorbato sobre la superficie de un sólido adsorbente son muy diversos, a continuación, se enumeran los más significativos:

Naturaleza del adsorbente: Tanto las propiedades químicas superficiales del adsorbente como sus características estructurales podrían ser importantes en la adsorción en fase líquida. Por un lado, la naturaleza química de la superficie del adsorbente influirá en los enlaces que se formen entre este y el adsorbato, y por otra parte, sus propiedades texturales como son la superficie específica, el volumen de poros y tamaño de partícula, influirán tanto en la cantidad total de adsorbato retenida en el equilibrio, como en la cinética del proceso (Ania & Concepción, 2011).

Superficie específica: Al ser la adsorción un fenómeno de tipo superficial, entre mayor sea la superficie del adsorbente, mayor será la retención del adsorbato. Debido a esto, por lo general se emplean bioadsorbentes que sean mayoritariamente sólidos muy porosos con un gran desarrollo superficial (García Asenjo, 2014).

Naturaleza del adsorbato: Tanto la solubilidad del adsorbato, su naturaleza iónica, como la presencia de grupos funcionales en la superficie son factores que se deben tener en cuenta. Cuanto mayor sea la solubilidad del adsorbato en el disolvente de la fase líquida menor será el grado de adsorción en el material adsorbente (regla de Lundelius)(García Asenjo, 2014).

pH: El pH es uno de los factores clave en el proceso de adsorción, puesto que la acidez influye considerablemente en la carga neta de la superficie del bioadsorbente. Existen tres maneras básicas en las que este parámetro influye en la capacidad de adsorción: el estado de los sitios activos de la biomasa, la cual varía con el pH del medio, presentando disponibilidad para el enlace con los compuestos en disolución; los valores de pH extremos pueden dañar la estructura del material y es fundamental la especificación y solubilidad del metal en disolución que son factores que dependen directamente del pH (El-Sayed & El-Sayed, 2014).

Temperatura: La adsorción es un fenómeno exotérmico por lo que el aumento en la temperatura da lugar a una disminución en la capacidad de adsorción. Sin embargo, la entalpía de adsorción suele ser muy baja, con lo que las variaciones de la temperatura no son muy significativas. Pese a que la adsorción disminuye con el aumento de la temperatura, algunos autores han observado (Adsorción de fenoles sobre carbones muy microporosos) que se produce el fenómeno contrario (Ania & Concepción, 2011).

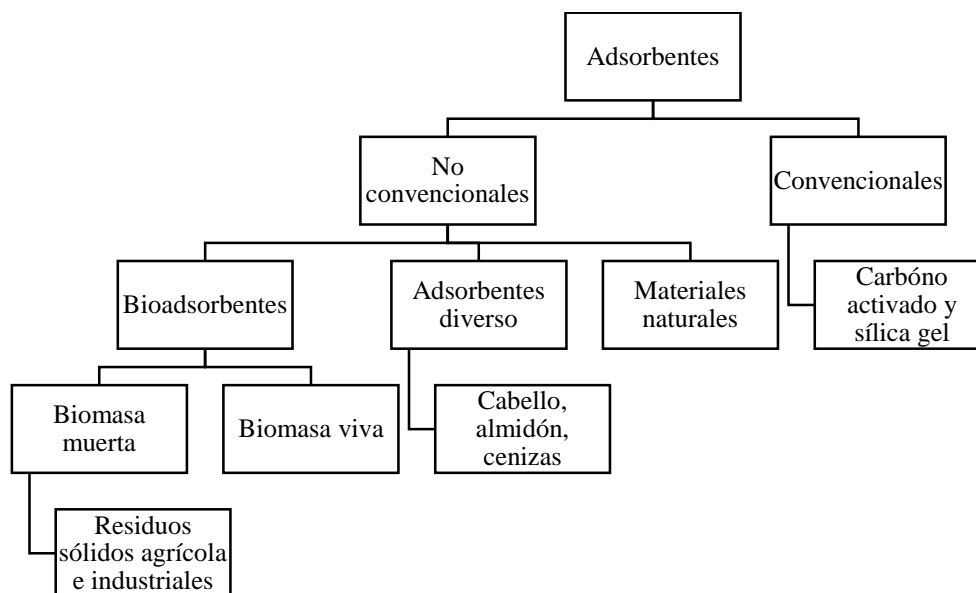
Tiempo de contacto: En los estudios de bioadsorción se hace necesario conocer el tiempo de equilibrio entre el soluto y el material. Este tiempo, necesario para que se complete el proceso de adsorción, es crucial para desarrollar los demás estudios y optimizar el proceso cinético e isotérmico, además del interés que tiene en sí mismo el conocimiento de la cinética del proceso de eliminación (Bobade & Eshtiagi, 2015). El tiempo de reacción también puede depender de otras condiciones experimentales, como la concentración del contaminante o la dosis del adsorbente. Habitualmente, los procesos de adsorción metal o compuesto orgánico/biomasa tienen tiempos cortos, llegándose al equilibrio en unas pocas horas e incluso minutos.

6.1.3.3 *Biomásas residuales utilizadas para remover metales pesados*

Numerosos documentos han reportado el uso de residuos agrícolas, adsorbentes muertos o vivos, para la eliminación de colorantes y metales pesados (Rubio, Calderón, Gualtero, Acosta, & Sandoval, 2015).

En el esquema 2 se nombran los tipos de adsorbentes utilizados para la remoción de metales y en la tabla 1 se describen algunos bioadsorbentes usados en la remoción de metales pesados.

Esquema 2. Tipo de adsorbentes



Fuente: (El-Sayed & El-Sayed, 2014)

Una gran cantidad de los materiales naturales presentan elevada afinidad por los metales pesados y por otros contaminantes orgánicos, por lo tanto, son muchos los tipos de biomasa potencialmente disponibles para estudios de bioadsorción. Se ha comprobado que la capacidad para la eliminación de contaminantes de los biomateriales se relaciona con la gran variedad de grupos funcionales presentes en su estructura (Abbas et al., 2014; Bobade & Eshtiagi, 2015). Entre los materiales más utilizados en procesos de adsorción se encuentran las algas, lignina, materiales con taninos, quitosano, quitina, xantato, zeolitas, musgo, madera, hojas de árbol, hongos, etc. (Bobade & Eshtiagi, 2015)

Tabla 1. Bioadsorbentes utilizados en la remoción de metales pesados

<i>Especie</i>	<i>Adsorbente</i>	<i>Remoción %</i>	<i>Referencia</i>
Fe, Pb, Cu, Ni Cr³⁺, Zn²⁺, Pb²⁺	Cascarilla de arroz	93; 67; 98;96	Ahmed,2013
	Vermiculitas	100; 99; 99;98	Hikmet, et al; 2014
Pb²⁺, Hg²⁺	Cenizas volantes	34; 17	Prasetyo y Zakki,2013
Cr⁶⁺	Hueso de dátil	96	Albadarin et al., 2013
Cr⁶⁺	Fibra de coco	16	Suksabye et al., 2012
Cr³⁺	Piel de naranja pretratada	9	Lugo-Lugo et al., 2012

Fuente: (Rubio et al., 2015; Trujillo Miranda, 2016)

6.1.3.4 Propiedades adsorbentes del residuo de café

El residuo de café molido se ha considerado un desecho de tipo agroindustrial que ha venido cobrando importancia debido a sus propiedades adsorbentes para la remoción de metales de matrices diluidas. Este residuo presenta alta disponibilidad y bajo costo, se extrae luego de la elaboración de la bebida y no necesita un tratamiento complejo para que pueda actuar como bioadsorbente, lo que lo hace ideal para su implementación como un prometedor sistema de remoción de matrices acuáticas simples o complejas de metales pesados, aportando un valor agregado antes de su eliminación final y a su vez se aprovecha económicamente. Entre sus principales características se encuentra la eficacia de remoción de metales a diferentes pH y temperaturas, la capacidad de quelación debido a la presencia de hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, amino, imidazol, fosfonato, y fosfodiéster, y la capacidad de intercambio catiónico debido a su contenido en sodio y calcio (Azouaou et al., 2010; Dávila Guzmán, 2012; Plaza Cazón, 2012; D Pujol et al., 2013; Tovar et al., 2012).

Los componentes principales del residuo de café son grupos funcionales hidroxilo y carboxilo, los cuales intervienen en el proceso de bioadsorción, razón por la cual resulta interesante evaluar la capacidad de bioadsorción de metales pesados (Bustamante Alcántara, 2011; Dávila Guzmán, 2012).

En la tabla 2 se presentan los componentes principales del café, los valores varían según las especies de café y los procesos

Tabla 2. Composición elemental del residuo de café

<i>Componente</i>	<i>%</i>
C	59.77
H	7.57
N	1.32
Radios atómicos	
H/C	1.52
O/C	0.39
C/N	52.83
(O+N)/C	0.41
Grupos ácidos (Mmolg⁻¹)	
Grupos totales	1.27
Grupos carboxílicos fuertes	0.36
Grupos libres	~0
Grupos fenólicos	0.95

Fuente: (Dávila Guzmán, 2012; D Pujol et al., 2013)

La utilización de café en la adsorción de metales pesados ha sido motivo de estudio por diversos investigadores (Alluri et al., 2007; Azouaou et al., 2010; G. Kyzas et al., 2013; G. Z. Kyzas, 2012; Oliveira et al., 2008; D Pujol et al., 2013; Utomo & Hunter, 2006). Los resultados muestran que los desechos de café pueden ser utilizados como adsorbentes eficaces y económicos para la eliminación de metales pesados.

6.1.4 Equilibrio de adsorción

El proceso de bioadsorción en metales puede estudiarse mediante experimentos en discontinuo, permitiendo determinar la influencia ejercida por diversos parámetros como: el pH, la temperatura, concentración metálica, características del adsorbente, presencia de otros compuestos, efecto de la fuerza iónica y el tiempo de contacto que es relativamente corto (Hubbe et al., 2011). Estos ensayos pueden realizarse tanto para observar la influencia de alguna de las variables del proceso como para determinar la capacidad de bioadsorción (Izquierdo Sanchis, 2010).

La relación entre la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente y la concentración de soluto en el equilibrio se conoce con el nombre de isoterma de adsorción y es determinada usando la ecuación 1 (Jafari & Cheraghi, 2014).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V_d}{M_b} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde q_e es la concentración del metal adherido a la biomasa (mg g^{-1}), C_i concentración inicial del metal (mg L^{-1}), C_e concentración del metal remanente o en equilibrio (mg L^{-1}), M_b cantidad de bioadsorbente adicionado (g) y V_d volumen de la disolución (L) (G. Z. Kyzas, Travlou, & Deliyanni, 2014; Nikiforova & Kozlov, 2016; Surchi, 2011)

Generalmente, la bioadsorción de metales pesados ha sido evaluada mediante modelos ideales describiendo el equilibrio del proceso de adsorción. Los modelos ideales engloban los coeficientes de actividad de las especies involucradas en el proceso de adsorción en la constante de equilibrio que, por lo tanto, es una constante aparente. Algunos de los modelos ideales más utilizados son los modelos de Langmuir (1918) y Freundlich (1926), que debido a su simplicidad han sido los más utilizados para describir con éxito el equilibrio de bioadsorción (Dawlet, Talip, & Mi, 2013; Kamel, 2013; G. Kyzas et al., 2013; G. Z. Kyzas & Kostoglou, 2014; Mondal et al., 2013; Peña-Rodríguez et al., 2013; Sánchez-Martín et al.; Wang, Deng, Xie, & Wang, 2013).

6.1.4.1 *Isoterma de Langmuir*

El modelo de Langmuir permite obtener las constantes necesarias, para definir los equilibrios químicos entre el metal y la biomasa (Jafari & Cheraghi, 2014; Kong et al., 2014; Stefan & Meghea, 2014). Langmuir asumió que las fuerzas que son ejercidas por átomos de superficie químicamente insaturados (número total de sitios de unión) no se extienden más allá del diámetro de una molécula adsorbida y por lo tanto la adsorción está restringida a una monocapa (G. Z. Kyzas et al., 2014). Este modelo asume que las moléculas se adsorben en un número fijo de sitios bien definidos, cada uno de los cuales es capaz de contener sólo una molécula, es decir las moléculas de adsorbato no se depositan en otras moléculas de adsorbato, ya adsorbidas, sólo sobre la superficie libre del adsorbente (Surchi, 2011). Se supone que estos sitios son energéticamente equivalentes y distantes

entre sí, de modo que no hay interacciones entre moléculas adsorbidas en sitios adyacentes (Kamel, 2013).

La isoterma de Langmuir puede ser presentada por la ecuación 2 (Aslam, Rais, Alam, & Pugazhendi, 2013; Surchi, 2011):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde q_{\max} es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente en (mgg^{-1}) adsorbida en la monocapa, K_L es la constante de adsorción de Langmuir (Lmg^{-1}), C_e es la concentración de iones metálicos en equilibrio en la solución (mgL^{-1}) y q_e es la concentración de iones metálicos en equilibrio sobre el adsorbente (mgg^{-1}). El valor de K_L equivale a la concentración de metal a la cual el valor de q_e es exactamente la mitad que el de la q_{\max} . Mide, por tanto, la afinidad entre el metal y la biomasa, de forma inversamente proporcional, de manera que un elevado valor de b es indicativo de una mayor afinidad (Izquierdo Sanchis, 2010).

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden ser descritas por el factor de separación o parámetro de equilibrio (R_L), que se representa con la ecuación 3 (Aslam et al., 2013; Hassan, 2016):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde, C_0 es la concentración inicial del adsorbato (mgL^{-1}); el factor de separación (R_L) indica la forma isotérmica y si la adsorción es favorable o no, según los criterios indicados a continuación (Dehghani, Sanaei, Ali, & Bhatnagar, 2016; Kaman, Tan, & Lim, 2017):

Tabla 3. Criterios del factor de separación

Valor R_L	Adsorción
>1	No favorable
=1	lineal
0 < R_L < 1	Favorable
=0	Irreversible

Fuente: (Dehghani et al., 2016; Kaman et al., 2017)

6.1.4.2 *Isoterma de Freundlich*

El modelo de isoterma de Freundlich es un modelo empírico, propone una distribución de adsorción monocapa con una heterogeneidad energética de los sitios activos, acompañada de interacciones entre moléculas adsorbidas (Aslam et al., 2013; Surchi, 2011), en las cuales los centros de adsorción son diferentes desde el punto de vista energético y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, generando distintas afinidades de adsorción, ocupando primero las de mayor afinidad y luego el resto (Hubbe et

al., 2011; Nikiforova & Kozlov, 2016). (Angeles, 2008; Izquierdo Sanchis, 2010; Valverde, González, & Pérez, 2008).

Matemáticamente este modelo se representa con las siguientes ecuaciones:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$\ln q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e + \ln K_F \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde K_F es la constante de equilibrio de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) y n es una constante de afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, de manera que, si n es mayor a uno, la tendencia a la adsorción es elevada a concentraciones bajas de soluto en la disolución.

6.1.4.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Las isothermas de Langmuir y Freundlich son insuficientes para explicar las características físicas y químicas de la adsorción (Chen, 2015). La isoterma de D-R es más general que la isoterma de Langmuir porque no asume una superficie homogénea o un potencial de adsorción constante (Lafi, ben Fradj, Hafiane, & Hameed, 2014), este modelo empírico se utiliza para estimar la porosidad característica y la aparente energía libre de la adsorción, además ayuda a determinar la naturaleza de los procesos de adsorción, ya sean físicos o químicos. La expresión lineal del modelo de isoterma Dubinin-Radushkevich puede ilustrarse como las ecuaciones 6, 7 y 8 (Chen, 2015):

$$\ln q_e = \ln Q_s - \beta \varepsilon^2 \quad \text{Ecuación 6}$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad \text{Ecuación 7}$$

Un gráfico de q_e vs ε^2 da una gráfica no lineal. La energía libre de adsorción, E (KJmol^{-1}) se expresa con la siguiente ecuación.

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{0.5}} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde Q_s es la capacidad teórica de saturación (mgg^{-1}), β es una constante relacionada con la energía libre media de adsorción por mol del adsorbato ($\text{mol}^2\text{kJ}^{-2}$), ε es el potencial de polanyi, C_e es la concentración de equilibrio de adsorbato en disolución (molL^{-1}), q_e es la concentración del metal adherido a la biomasa (molg^{-1}) R (KJmolK^{-1}) es la constante de gas y T (K) es la temperatura absoluta (Hanafiah, Khalir, So'ad, Ngah, & Zakaria, 2014; Hassan, 2016).

6.1.5 Cinética de adsorción

La velocidad del proceso de bioadsorción y el comportamiento dinámico del sistema son factores muy importantes para el diseño del proceso, el control de la operación y cualquier aplicación de tipo práctico. El mecanismo cinético es bastante complejo y hay que tener en cuenta los procesos de transferencia de materia tales como transporte de especies en el seno de la fase líquida, difusión desde la fase líquida hasta la superficie del sólido y difusión en el interior de los macroporos y microporos (Dávila Guzmán, 2012; Plaza Cazón, 2012).

En términos generales las etapas de la cinética de bioadsorción, pueden resumirse en:

- Transferencia externa de materia a partir de la disolución hasta las proximidades de la superficie externa del sólido bioadsorbente.
- Transferencia de materia interna o difusión de la sustancia en disolución al interior de los poros del sólido bioadsorbente.
- Bioadsorción de la sustancia en los centros activos del bioadsorbente.

La cinética de adsorción representa la velocidad de atrapamiento del adsorbato, a partir de ello se puede describir la tasa de eliminación y el tiempo de residencia de éste en la interfase sólido-disolución. Aparte de eso, permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado. Por lo tanto, este parámetro permite conocer los rasgos significativos que se representan en los procesos cinéticos de adsorción (Tovar et al., 2012). Para describir lo anterior, se ha considerado usar los modelos que se detallan a continuación.

6.1.5.1 Modelo de primer orden reversible (Largegren 1898)

La ecuación matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible indaga el comportamiento difusivo de la adsorción de iones metálicos y su fundamento se deriva que en cualquier momento de la reacción, una fracción constante de iones metálicos en disolución tienen la energía suficiente para superar la barrera cinética y de esta forma adsorberse en un sitio activo del biomaterial (Jafari & Cheraghi, 2014), lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como lo muestra la ecuación 9 (Khoramzadeh, Nasernejad, & Halladj, 2013):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde q_e y q_t son la capacidad de adsorción en equilibrio y en tiempo t , respectivamente (mg g^{-1}) y k_1 es la constante de velocidad de la adsorción de primer orden ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$). Para la condición inicial $t = 0$ y $q_t = 0$, C_0 es la concentración inicial de mercurio (II) en mg L^{-1} y C_e es la concentración de mercurio (II) en equilibrio de la solución. La forma integrada de la ecuación 9 se convierte en:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad \text{Ecuación 10}$$

6.1.5.2 *Modelo de segundo orden*

Es uno de los modelos más representativos en los procesos de bioadsorción. El modelo se basa en la capacidad de adsorción química en equilibrio y supone que las velocidades son directamente proporcionales al cuadrado de los sitios activos favorables. Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay y dado a conocer en 1999. En este modelo se presupone que los iones metálicos se adsorben en dos sitios activos de la biomasa.

La ecuación 11 expresa la velocidad cinética de adsorción para el modelo de segundo orden.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 11}$$

Integrando la ecuación anterior y manteniendo constantes las condiciones descritas para el modelo, se tiene, la forma lineal de la ecuación de segundo orden (ecuación 12) (G. Z. Kyzas et al., 2014; Rahbar, Jahangiri, Boumi, & Khodayar, 2014; Tovar et al., 2012).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde k_2 es la constante cinética de segundo orden ($\text{mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) (Surchi, 2011).

6.1.5.3 *Estudio de difusión intrapartícula*

Durante el proceso de adsorción, hay la posibilidad de transporte de especies de adsorbato en los poros del adsorbente, que a menudo es la etapa de control de velocidad. La cantidad de especies adsorbidas, varía proporcionalmente con una función de tiempo de retención y se puede expresar mediante la siguiente ecuación (Dula, Siraj, & Kitte, 2014; Hassan, 2016; Khambhaty, Mody, Basha, & Jha, 2009; G. Z. Kyzas & Kostoglou, 2014; Lafi et al., 2014).

$$q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + c \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde k_d es el coeficiente de difusión intrapartícula ($\text{mg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$), C es la constante de difusión intrapartícula (mg^{-1}), q_t es la cantidad de mercurio (II) adsorbido y t es el tiempo de contacto.

6.1.6 *Desorción*

La regeneración del material adsorbente constituye un proceso que permite mantener la adsorción como una tecnología de bajo costo, además esto ayuda a recuperar el metal retenido en el adsorbente (G. Z. Kyzas et al., 2014). La desorción es un proceso donde se libera el metal retenido en el proceso de adsorción y en donde se restaura al bioadsorbente para su posterior reutilización en varios ciclos, sin generar ningún cambio

fisicoquímico. Por consiguiente, las condiciones originales del biomaterial no se ven afectadas para su posterior reutilización efectiva (Srivastava & Goyal, 2010).

Para la desorción del metal, se pueden usar disoluciones desorbentes como: ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico, ya que presentan ciertas afinidades por los iones metálicos adsorbidos en los sitios de adsorción. Del mismo modo, la eficiencia de desorción se puede mejorar, utilizando diferentes concentraciones de la disolución desorbente (Hanafiah et al., 2014; G. Z. Kyzas & Kostoglou, 2014; Srivastava & Goyal, 2010).

6.1.7 Técnicas de cuantificación de iones metálicos en matrices acuosas

Los metales en aguas ambientales de consumo y residuales, se pueden determinar satisfactoriamente mediante espectroscopia de absorción atómica con atomización en vapor frío (EAA-VF) (Ali, Tuzen, & Kazi, 2016; Rivera Machado, 2013), espectrofotometría de absorción atómica con llama o sin llama (AAS) (Moghimi, Ghiasi, & Behrouzinia, 2011) y mediante técnicas colorimétricas utilizando espectrofotometría de absorción molecular UV/VIS (Al-Kady & Abdelmonem, 2013; Amin, Moustafa, & El-Haggar, 2014; Ghasemi & Kaykhahi, 2017; Mariños & Mercedes, 2011; Piña, Marcó, Poleo, Rojas, & Torres, 2012; Uddin, Shah, Hossain, & Islam, 2014). Los límites de detección de las primeras técnicas espectroscópicas son aproximadamente del mismo orden de magnitud (ppb), mientras que la última a pesar de tener límites de detección más altos (ppm), resulta una técnica ampliamente utilizada debido a su simplicidad, rapidez, bajo costo y de amplia aplicación (Al-Kady & Abdelmonem, 2013; Amin et al., 2014), dado que se dispone de un buen número de reactivos cromogénicos con altas sensibilidades; es por ello que la espectrofotometría sigue siendo un método indispensable para la determinación de mercurio.

Las limitaciones que se presentan en los laboratorios de investigación, debido a la falta de instrumentación, se pueden superar implementando o desarrollando métodos alternativos. Por lo tanto, se puede realizar algunos cambios en metodologías instrumentales utilizadas cuyo costo sea aceptable y de este modo poder determinar la concentración de un analito. Generalmente para el análisis de metales en muestras acuosas, se emplean sustancias químicas que reaccionen selectivamente con el analito en estudio, ya sea para concentrarlo o mejorar la sensibilidad del análisis (Al-Kady & Abdelmonem, 2013; Ghasemi & Kaykhahi, 2017).

6.1.8 Espectrofotometría UV-VIS

Esta técnica de fácil acceso, es aplicada para la determinación de metales desde hace muchos años, a pesar de que presenta ciertas dificultades, particularmente, por su poca selectividad y baja sensibilidad. Sin embargo la investigación de diferentes compuestos de coordinación inorgánicos donde se han evaluado un buen número de agentes quelantes mediante el uso de surfactantes han permitido mejorar la selectividad y sensibilidad disminuyendo los límites de detección (Amin & Kassem, 2016; Gouda & Amin, 2014; JIANG, YU, & DAI, 2015; Pytlakowska, Kozik, & Dabioch, 2013; Radu & Vladescu,

2012; Sarker & Ullaha, 2013; Solano & Cesar, 2014; Soomro, Ahmed, & Memon, 2011; Uddin et al., 2014).

6.1.9 Principios de la espectrofotometría de absorción molecular UV-VIS

La absorción es una propiedad muy específica de la estructura molecular de los diferentes tipos de materiales y cuanto más móviles o más débilmente unidos están los electrones, menor será la magnitud correspondiente a la diferencia entre los dos estados energéticos moleculares; correspondientemente, menor será la frecuencia de absorción y mayor la longitud de onda. Así pues, la absorción de la radiación atenúa el haz de luz electromagnética en concordancia con la ley de absorción que se describe a continuación (Skoog D.A., 2005).

La ley de absorción, también llamada ley de Beer-Lambert, indica cuantitativamente la forma en que el grado de atenuación depende de la concentración de las moléculas absorbentes y de la longitud de trayecto en que ocurre la absorción. Según la ley de Beer, la concentración de una sustancia en disolución es proporcional a la absorbancia (ab) de la disolución. Cuando una radiación monocromática pasa a través de una disolución homogénea en una celda, la intensidad de la radiación emitida depende de la longitud de la celda (b) y de la concentración (c) de la disolución. Como se expresa en la ecuación 14.

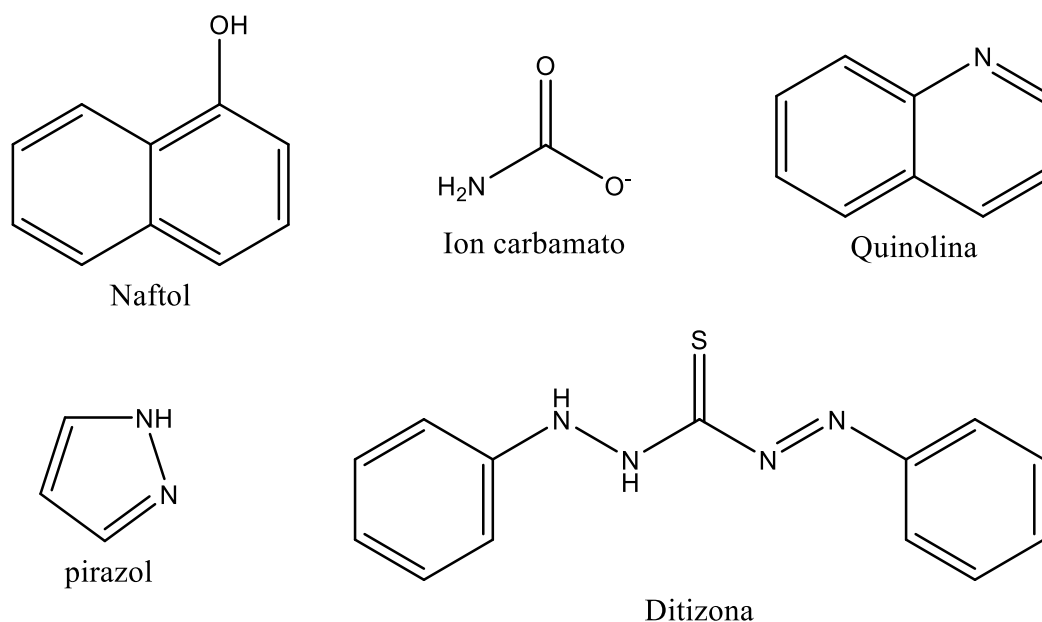
$$ab = \log \left(\frac{P_0}{P} \right) = \epsilon bc \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde, ϵ es la constante de proporcionalidad llamada absorptividad molar y tiene las siguientes unidades $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

6.2 Determinación de mercurio (II) usando agentes quelantes

La determinación de mercurio (II) por espectrofotometría visible, emplea quelantes orgánicos disfuncionales obteniendo sistemas de coordinación cromogénicos. Por consiguiente, la elección del agente quelante es el factor primordial en la determinación colorimétrica de iones metálicos. Varios agentes quelantes se han utilizado en compuestos de coordinación hidrófobos, algunos de ellos son carbamatos, piridilazo, quinolina y derivados de naftol (ver esquema 3) (Al-Kady & Abdelmonem, 2013; Amin et al., 2014; Chung-Gin, Chao-Sheng, & Ji-Hong, 1980; Ghasemi & Kaykhaii, 2017; Hamza, Bashammakh, Al-Sibai, Al-Saidi, & El-Shahawi, 2010; Mudakavi, 1984; R. P. Paradkar & Williams, 1994; Pytlakowska et al., 2013; Quang et al., 2015; Saad & Sultan, 1995; Félix Sancenón, Martínez-Máñez, & Soto, 2001; Felix Sancenón, Martínez-Máñez, & Soto, 2001; Šandor, Geistmann, & Schuster, 1999; Uddin et al., 2014).

Esquema 3. Quelantes orgánicos para formar compuestos de coordinación



Cada uno de los agentes quelantes, mencionados anteriormente, presenta algunas ventajas, pero también exhiben algunos problemas como baja reproducibilidad, limitada adaptabilidad, altos costos, se deben realizar en condiciones experimentales adecuadas, los pretratamientos de muestra son complicados, presentan alguna interferencia inherente, los tiempos del procedimiento son largos e implican el uso de instrumentación sofisticada. Es por ello que la aplicación de estos métodos es en parte muy limitado.

6.2.1.1 Quelatos metálicos con ditizona

El análisis espectrofotométrico a base de ditizona es uno de los métodos recomendados y ampliamente utilizado para la determinación de un gran número de iones metálicos en muestras acuáticas (Pytlakowska et al., 2013). El mercurio (II) es un ácido de Lewis suave y tiene muy buena afinidad hacia ligandos de azufre contenidos en la ditizona (He et al., 2015; Jia et al., 2016; Rajesh & Hari, 2008; Valencia Ríos & Castellar Ortega, 2013). El uso de un método a base de ditizona es conveniente si se optimizan las condiciones del análisis aumentando la selectividad y sensibilidad en la determinación de muestras acuosas (Ahmed & Alam, 2003).

La ditizona por ser una estructura molecular orgánica es insoluble en disolventes polares, pero se disuelve en la mayoría de los disolventes orgánicos. Asimismo, la ditizona por ser un agente cromogénico nitrogenado y azufrado, es utilizada para la separación de iones metálicos en solución, o para la determinación de los mismos en muestras acuosas, formando compuestos coordinados de tipo quelato coloreados, que han servido de base para el desarrollo de métodos de análisis espectrofotométricos en la región visible del espectro electromagnético (Ahmed & Alam, 2003; D. Das & Sen, 2012; Mohapatra, Pillay, & Arathy, 2011; Piña et al., 2012; Pytlakowska et al., 2013). La ditizona exhibe dos bandas

máximas cuya posición e intensidad corresponden a las longitudes de onda de las especies tiona y tiol en equilibrio. El pico de absorción asociada a la especie tiona, presenta transiciones electrónicas de menor energía correspondientes a grupos funcionales cromóforos, tiocarbonilo, azo y aromáticos a aproximadamente 580 nm y el pico perteneciente a la forma tiol presenta mayor energía debido a la conjugación insaturada de los grupos funcionales cromóforos azo y aromáticos a aproximadamente 420 nm (Acuña Ruiz, 2012).

Entre los metales más utilizados para la formación de ditizonatos metálicos se encuentran Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd, Hg, entre otros (Cooper & Sullivan, 1951; R. P. Paradkar & Williams, 1994; Pytlakowska et al., 2013). Los quelatos metálicos de ditizona poseen una baja polaridad, lo que implica la separación cuantitativa en un solvente orgánico (Hibbard, 1937; Litman, Williams, & Finston, 1977). Por otra parte, el uso de disolventes orgánicos presenta una serie de desventajas relacionadas con procedimientos tediosos, consumo de tiempo excesivo y son altamente tóxicos generando problemas de contaminación ambiental.

La ditizona es bien conocida como reactivo muy selectivo y sensible para la determinación de mercurio (II), formando compuestos de coordinación coloreados con altos valores de absorptividad molar (Romberg & Müller, 1997; Ueno et al., 1979).

Debido a la contaminación que se puede generar a través del uso de disolventes orgánicos, se han desarrollado diferentes trabajos de investigación que informan acerca de la solubilidad de la ditizona y algunos de sus complejos en medio acuoso por agregados micelares de surfactantes. Esta propiedad se ha utilizado para el análisis espectrofotométrico de algunos metales como Cd (II), Hg(II), Pb(II), Cu(II) y Zn(II) (Hernandez, 2006; Khan, Ahmed, & Bhanger, 2005; Lucía., 2013; R. P. Paradkar & Williams, 1994; Shar & Bhanger, 2001).

Estos métodos de análisis de metales pesados son procesos alternativos a los métodos de extracción con disolventes orgánicos clásicos, además, estos presentan una variedad de ventajas, entre las que se encuentran la eliminación de disolventes orgánicos tóxicos, procesos menos tediosos, mayor eficiencia en el análisis de los analitos de interés, menor costo, entre otros. Finalmente, estos procesos de análisis contribuyen con el mejoramiento de técnicas amigables con el ambiente ya que permiten la determinación de metales pesados en matrices acuosas.

6.2.2 Surfactantes

Durante los últimos años, los surfactantes han empezado a utilizarse como disolventes alternativos en el análisis espectrofotométrico (Pytlakowska et al., 2013). Estas moléculas anfifílicas tienen la ventaja de ser ópticamente transparentes, su uso es permitido, son relativamente no tóxicos, estables y además su costo comercial es bajo (Amin & Kassem, 2016; Mariños & Mercedes, 2011; Shokrollahi & Kashkoli, 2016). Los surfactantes son sustancias muy versátiles utilizadas en la fabricación de diversidad de productos para consumo en la sociedad y para análisis químico (Acuña Ruiz, 2012; Balouch, 2010; Calabrese, Merli, & Liveri, 2015; Pytlakowska et al., 2013; Rosen &

Kunjappu, 2012; Sato, Mori, & Itabashi, 2013; Shokrollahi & Kashkoli, 2016; Stalikas, 2002; Yordanova, Smirnova, & Jakobtorweihen, 2015).

El uso de surfactantes en los procesos de extracción analítica se ha constituido en una alternativa eficaz con respecto al uso de disolventes orgánicos en extracción sólido-líquido y líquido-líquido. Además, que los agregados micelares han sido ampliamente utilizados hasta la fecha, también se han planteado trabajos que usan hemimicelas en fase heterogénea y admicelas adsorbidas sobre óxidos minerales y en menor medida sobre resinas de intercambio iónico (García Prieto, 2009; Pytlakowska et al., 2013; Sato et al., 2013; J. Wu et al., 2016).

Los compuestos de coordinación metálicos se han determinado espectrofotométricamente utilizando disolventes orgánicos, el desarrollo de métodos analíticos utilizando surfactantes no requiere de algunos pasos de extracción con disolventes orgánicos que son muy tediosos (Amin & Kassem, 2016; Ghasemi & Kaykhahi, 2017); siendo sustituidos por el método micelar. Este tipo de métodos analíticos propuesto son más selectivos, no extractivos, simples y más rápidos que todos los métodos espectrofotométricos existentes (Pytlakowska et al., 2013; Soomro et al., 2011). El uso de surfactantes ha mostrado un aumento en la capacidad de absorción molar y los efectos batocrómicos en la longitud de onda de máxima absorción (Amin & Kassem, 2016).

6.2.2.1 *Propiedades de los surfactantes*

Los surfactantes, también conocidos como tensoactivos o detergentes, son un conjunto de moléculas anfipáticas que presentan una naturaleza dual formando micelas, con una polaridad interna y externa diferente. Es decir, poseen un grupo estructural lipofóbico con muy poca atracción por el disolvente, unido a un grupo lipofílico con gran atracción por el disolvente (Rosen & Kunjappu, 2012). Cuando moléculas como éstas son disueltas en un disolvente, el grupo lipofóbico puede distorsionar la estructura del disolvente y al incrementarse la energía libre del sistema, el área de contacto entre el grupo lipofóbico y el disolvente disminuye, reduciendo la interfaz o la tensión superficial (Acuña Ruiz, 2012). Debido a que los surfactantes forman micelas esta es aprovechada para mantener en suspensión los compuestos de coordinación metal-ditizona en medio acuoso.

Es necesario que el surfactante seleccionado presente una alta solubilidad en agua, una baja concentración crítica micelar (CMC) y que presente estabilidad fotoquímica; estas cualidades son necesarias para la cuantificación de mercurio mediante espectrofotometría UV-Vis (García Prieto, 2009; Sánchez Contreras, 2010).

En el caso de un tensoactivo disuelto en disoluciones acuosas, el grupo lipofóbico (hidrófobo) distorsiona la estructura del agua, por ruptura de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua. Como resultado de esta distorsión, algunas de las moléculas del tensoactivo son expulsados a las interfases del sistema con sus grupos hidrófobos orientados a fin de minimizar el contacto con las moléculas de agua, la superficie del agua se cubre con una sola capa de surfactante y los grupos hidrófobos se orientan a los compuestos de coordinación metal-ditizona (Amin & Kassem, 2016; Yordanova et al., 2015). Dado que las moléculas de metal-ditizona son esencialmente apolares, como

también lo son los grupos hidrofóbicos, esta disminución de las dos fases en contacto entre sí son los resultados de superficie en una disminución de la tensión superficial en medio acuoso (Balouch, 2010; Rosen & Kunjappu, 2012).

Por otro lado, la presencia del grupo lipofílico (hidrófilo) impide que el agente tensoactivo sea expulsado completamente de la disolución acuosa como una fase separada, ya que requiere de la deshidratación del grupo hidrófilo. Por lo tanto la estructura anfipática del tensoactivo provoca no sólo la concentración del tensoactivo en la superficie, sino también la reducción de la tensión superficial del agua, orientando la moléculas con su grupo hidrófilo en la fase acuosa y su grupo hidrofóbico orientado lejos de ella (Balouch, 2010; Rosen & Kunjappu, 2012).

Los tensoactivos se clasifican según la naturaleza de su cabeza o grupo polar. A partir de esta característica hay cuatro tipos de surfactantes, los cuales dos presentan carga eléctrica o normalmente se conocen como iónicos (tensoactivos catiónicos y aniónico) y dos son en general neutro (Zwitteriónico y no iónicos) (Amin et al., 2014; Balouch, 2010).

6.3 Marco referencial

Esta sección se ha dividido en dos aspectos fundamentales, en el primero se presenta una revisión acerca de materiales considerados residuos agroindustriales que han sido usados para la remoción de metales pesados y en el segundo se abarca los estudios que se han llevado a cabo para la remoción de metales pesados con residuos de café.

6.3.1 Acerca del uso de residuos agroindustriales como materiales eficaces en la remoción de metales pesados en sistemas de agua contaminada

En el siguiente apartado se presenta una revisión cronológica de estudios para la remoción de diversos metales pesados presentes en aguas de consumo y aguas residuales, en estos se evaluaron diferentes parámetros como pH, tiempo de contacto, temperatura y concentración, relacionadas con la capacidad adsorbente.

Amarasinghe et al., en 2007, estudiaron la eficacia del uso de hojas de té en la remoción de Cu (II) y Pb (II) de aguas residuales. En este estudio se encontró una dependencia directa con el pH de 5-6 y un tiempo de contacto de 15- 20 minutos. Se observó además que la capacidad adsorbente era más favorable cuando las partículas eran pequeñas y uniformes(Amarasinghe & Williams, 2007).

Ahmet Sari, Mustafa Tuzen, en 2009, estudiaron las ventajas del uso de musgo como bioadsorbente en el proceso de remoción de mercurio (II) en matrices acuosas encontrando los mejores resultados a pH 5.5, una temperatura de 20°C y un tiempo de contacto de 60 minutos(Sari & Tuzen, 2009).

Zabihi et al., en 2009, estudiaron la capacidad adsorbente de un carbón activado proveniente de cáscaras de nogal en la remoción de mercurio (II). En este estudio se consideró el tiempo de contacto, la concentración del ion, el pH y la temperatura de operación. Se encontró que la capacidad adsorbente decrece al incrementarse el pH.

Surchi, en 2011, estudió la cinética y la termodinámica de algunos materiales considerados residuos agroindustriales en la remoción de plomo (II). En este estudio se trabajó con residuos como cáscara de arroz, de sésamo, de semillas de girasol y residuos de hojas de té encontrando que tienen una muy buena capacidad adsorbente y por lo tanto pueden usarse como alternativas de bajo costo en la remoción de Plomo (II) y otros metales presentes en aguas contaminadas de origen industrial (Zabihi, Ahmadpour, & Asl, 2009).

Mondal et al., en 2013, analizaron la influencia del pH, tiempo de contacto, cantidad de adsorbente, temperatura y concentración del metal para la remoción del mercurio (II) en matrices acuosas usando material de desecho de hojas de bambú. En este estudio se encontró que el porcentaje de adsorción aumenta con el tiempo de contacto, un pH cercano a 7 o ligeramente básico, una alta concentración de bioadsorbente y la temperatura óptima está entre 20-28°C (Mondal et al., 2013).

Dawlet et al., en 2013, estudiaron la eficacia de un material a base de hueso de oveja calcinado en la remoción de mercurio (II). Se analizó el efecto de la temperatura, el tiempo de adsorción y el pH (Dawlet et al., 2013).

Peña-Rodríguez et al., en 2013, estudiaron la capacidad adsorbente de la concha de los mejillones en la remoción de mercurio (II). Se analizó que la presencia de fosfato en los residuos incrementaba la capacidad de remoción, con esto se propone la dependencia de mercurio-fosfato en la capacidad de adsorción del material (Peña-Rodríguez et al., 2013).

Wang et al., en 2013, utilizaron un sistema derivado de quitosano para la adsorción selectiva de mercurio (II). En este estudio se encontró que la modificación del sistema de quitosano y la presencia de grupos glutaraldehído incrementa la selectividad de la adsorción en el siguiente orden: cobre (II), plomo (II) y cadmio (II) (X. Wang et al., 2013).

Kamel, en 2013, estudio un material modificado químicamente mediante polimerización térmica el cual tenía propiedades selectivas para la adsorción de mercurio (II) y debido a la presencia de grupos tiol y metil-mercurio. En este estudio se encontró que la remoción de ambas especies era dependiente del pH, del tiempo de contacto, de la cantidad de adsorbato, adsorbente y la temperatura (Kamel, 2013).

Kyzas et al., en 2014, estudiaron el papel del quitosano en la capacidad adsorbente de iones mercurio en un nanotubo de óxido de grafito. Se analizó la dependencia de la capacidad adsorbente teniendo en cuenta el efecto del pH, el tiempo de contacto y la temperatura (G. Z. Kyzas et al., 2014).

Kyzas y Kostoglou, en 2014, realizan una revisión la cual presenta un acercamiento crítico a la adsorción verde. Diferentes temas como: (i) capacidad de la adsorción; (ii) modelado cinético y (iii) datos críticos tecno-económicos de procesos verdes de la adsorción para realizar a gran escala los procesos de laboratorio con el análisis económico y las perspectivas del empleo de adsorbentes verdes. Un análisis tecno-económico fue también realizado comparando directamente un material adsorbente verde con uno no verde. La conclusión importante fue la superioridad de la eficacia de los adsorbentes verdes

(costo de síntesis, regeneración, etc.) sobre adsorbentes súper comerciales (G. Z. Kyzas & Kostoglou, 2014).

Seyed Ali Jafari, Sama Cheraghi, en 2014, evaluaron las células secas de vidrio como bioadsorbente de remoción de mercurio (II) de matrices de agua contaminada bajo diferentes condiciones de pH, concentración de metal, tiempo de contacto y temperatura. Se encontró que estas variables son indispensable en la determinación del grado de intercambio iónico del bioadsorbente; por otro lado, optimizaron las condiciones de pH (6,5) y temperatura promedio de mejor eficacia (35°C) (Jafari & Cheraghi, 2014).

Kong et al., en 2014, analizaron el uso de residuos de cuero en la remoción de Pb (II) encontrando condiciones óptimas de pH (5,9), temperatura (20°C) y tiempo de contacto (30-50 minutos) (Kong et al., 2014).

6.3.2 Acerca del uso de residuos de café como materiales eficaces en la remoción de metales pesados en sistemas de agua contaminada

En el siguiente apartado se presenta una revisión cronológica de estudios de remoción de diversos metales pesados presentes en aguas de consumo y aguas residuales por residuos y granos de café.

Utomo et al., en 2006, analizaron la validez del uso de residuos de café como adsorbentes de metales pesados presentándolos como una alternativa económica para el tratamiento de aguas residuales. En este estudio analizaron la capacidad adsorbente sobre iones de cobre (II), zinc (II), cadmio (II) y plomo (II). Se encontró que la capacidad adsorbente es muy buena en un amplio margen de pH y que la desorción en medio ácido de los metales no mostraba una disminución significativa en su capacidad adsorbente lo que lo califica para reutilización (Utomo & Hunter, 2006).

Kaikake et al., en 2007, estudiaron la eficacia del uso de granos de café sin contenido graso en la adsorción de cadmio (II), cobre (II), zinc (II), hierro (III) y plomo (II). Los análisis se llevaron a cabo a diferentes pH con el fin de encontrar la selectividad por los diferentes iones metálicos encontrando que el rango de pH más favorable esta entre 3,0 y 5,0. También se encontró que muchas de sus propiedades adsorbentes de algunos metales se relacionaban con su capacidad de intercambio catiónico (Kaikake, Hoaki, Sunada, Dhakal, & Baba, 2007).

Waleska et al., en 2008, usaron residuos de café como biosorbentes activos en la remoción de metales pesados presentes en fase acuosa. Se analizó variantes como concentración del metal, pH y tiempo de contacto para la adsorción de Cu (II), Cd (II), Zn (II) y Cr (IV). Se encontró que las adsorciones dependían de un rango de pH aproximado entre 4 y 7 (Oliveira et al., 2008).

Azouaou et al., en 2010, utilizaron desechos de café molido sin modificar como adsorbentes para la remoción de cadmio. Se llevaron a cabo experimentos cinéticos y de equilibrio por lotes para estudiar los efectos del tiempo de contacto, la dosis de adsorbente, el pH inicial, tamaño de las partículas, concentración inicial de cadmio y la temperatura.

Obteniéndose una adsorción óptima de 15.65 mgg^{-1} , después de 120 min de contacto. En este trabajo, la ecuación cinética de segunda orden propuesta, fue la que mejor ajustó los datos. Los resultados sugieren que los desechos de café molido tienen alta posibilidad de ser utilizados como adsorbentes eficaces y económicos para la eliminación de Cadmio (Azouaou et al., 2010)

Baek et al., en 2010, en este estudio se reportaron la factibilidad de emplear granos de café desengrasados para la remoción de un colorante (verde malaquita), encontrando que el área superficial y porosidad de los granos de café aumentaron con el proceso de desengrasamiento, generando un mejoramiento en el proceso de adsorción. En este estudio se consideraron las variables influyentes en el proceso de adsorción como dosis del adsorbente, concentración inicial del colorante, temperatura y pH (Baek, Ijagbemi, O, & Kim, 2010).

Kyzas et al., en 2012, realizaron un estudio utilizando residuos de café sin y con tratamiento químico (reducción de lixiviados orgánicos con solución de formaldehído al 2 %) como adsorbentes de bajo costo para la remoción de Cu (II) y Cr (VI) de disoluciones acuosas. Encontrando una dependencia significativa de la capacidad adsorbente con el pH, el tiempo de contacto mediante agitación constante y la temperatura (G. Z. Kyzas, 2012).

Chou et al., en 2012, evaluaron la capacidad de adsorción de residuos de café para la remoción de indio en soluciones acuosas, de igual manera consideraron los parámetros de pH, dosis del adsorbente, concentración inicial y temperatura. Los datos experimentales fueron ajustados con modelos de cinética e isothermas de adsorción para describir el proceso de adsorción de iones indio (Chou, Wang, Huang, Chang, & Shu, 2012).

Kyzas et al., en 2013, realizaron un estudio, utilizando residuos de café como adsorbentes de bajo costo para la remoción de Cu (II) desde soluciones acuosas. El pH seleccionado como óptimo para los experimentos de adsorción fue pH 5, justo antes del rango de pH comprendido entre 5-8 en donde se presentan fenómenos de precipitación e hidrólisis (G. Kyzas et al., 2013).

Pujol et al., en 2013, analizaron la composición de los residuos de café tostado, incluyendo su composición elemental, mineral, grupos funcionales y taninos condensados encontrando un alto porcentaje de ácidos grasos libres y azúcares como la glucosa y la manosa. En esta propuesta se considera al residuo de café como un material valioso para la obtención de biodiesel y la remoción de contaminantes de origen hidrofóbico (D Pujol et al., 2013).

Pujol et al., en 2013, analizaron la adsorción de metales como cromo (VI), cobre (II) y níquel (II) sobre residuos de café, encontrando un efecto sinérgico entre los metales, la capacidad adsorbente y selectividad del material se calculó a partir de las siguientes relaciones: Cr (VI)–Cu (II) y Cr (VI)–Ni (II) (David Pujol et al., 2013).

Lafi et al., en 2014, evaluaron la adsorción de residuos de café, recolectados de diferentes cafeterías, para remover dos dienos básicos en solución acuosa. Se analizó variantes como concentración del dieno, pH, dosis del adsorbente, temperatura y tiempo de

contacto. El equilibrio de adsorción se evaluó a partir de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich (D-R) (Lafi et al., 2014).

Lafi et al., en 2015, en este trabajo se realizaron modificaciones químicas del residuo de café con surfactantes (CTAB y CPC) mejorando su capacidad de adsorción de naranja de metilo en solución acuosa. Evaluaron parámetros como pH, tiempo de contacto, dosis del adsorbente y concentración del dieno, de igual manera, evaluaron los parámetros cinéticos e isotérmicos del proceso de adsorción (Lafi & Hafiane, 2016).

6.4 Marco legal

6.4.1 Marco legal internacional

El mercurio se mencionó por primera vez en las normas internacionales de 1971, donde se propuso un límite superior provisional de concentración de $0,001 \text{ mgL}^{-1}$ (mercurio total), basado en los posibles efectos perjudiciales para la salud. A nivel de las Américas casi la totalidad de países han adoptado esta recomendación, únicamente Estados Unidos tiene un valor mayor $0,002 \text{ mgL}^{-1}$ (WHO).

Internacionalmente, el mercurio se ha vertido desde varias fuentes al ambiente y hoy en día existe una preocupación por la contaminación ambiental y los daños a la salud humana a nivel global. El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) dio a conocer el informe de evaluación mundial del mercurio en el año 2002, donde se encuentra detallada la contaminación ambiental y los daños a la salud a escala mundial provocados por el mercurio y en 2009 el consejo de gobierno del PNUMA adoptó una resolución para elaborar un acuerdo que tiene fuerza restrictiva para reducir los riesgos derivados del mercurio antes del 2013. Las negociaciones para el acuerdo se iniciaron en 2010 y un anteproyecto de texto del acuerdo fue adoptado en la quinta sesión del Comité Intergubernamental de Negociación en enero de 2012, en donde se da el “Convenio de Minamata en materia de mercurio” como medida de prevención a daños en la salud humana y la destrucción del ambiente como los que se vieron en el caso de Minamata para iniciar una acción entre todos los países.

El Convenio de Minamata establece medidas de control sobre los productos con mercurio añadido, los procesos de fabricación en los que se utilicen mercurio o compuestos mercuriales y la extracción de oro artesanal o de pequeña escala. Las medidas tienen por finalidad reducir las emisiones y liberaciones de mercurio al medio, proveniente de establecimientos industriales. El Convenio contiene asimismo artículos en los que se detallan las medidas que deben aplicarse con respecto a los residuos de mercurio, los sitios contaminados y el almacenamiento provisional de mercurio. De igual manera, también se imponen controles sobre el suministro, comercio, disposición de mercurio y apoyo financiero y técnico a los países en desarrollo (Ejecutivo, 2014).

En el 2013 el comité intergubernamental de negociación, se reúne en su quinto período que se lleva a cabo en Geneva del 13 al 18 de enero, para elaborar un instrumento jurídicamente vinculante a nivel mundial sobre el mercurio, para que cada parte informe las

medidas que haya adoptado para aplicar las disposiciones del convenio y sobre la eficacia de estas (UNEP, 2013).

6.4.2 Marco legal nacional

La legislación que rige el uso de mercurio en diferentes campos de índole industrial y el tratamiento de sus residuos.

En el artículo 3 de la Ley 1658 de 2013, se decreta que los ministerios públicos de medio ambiente y sectoriales establecerán las medidas necesarias para reducir y eliminar de manera segura y sostenible, el uso de mercurio en las diferentes actividades industriales del país, además establece plazos para erradicar el uso del mercurio en todo el territorio nacional, los cuales son de 5 años para las actividades mineras y 10 años para los demás sectores productivos. Además, en el artículo 4, se establece el registro de usuarios de mercurio cuya reglamentación se establecerá de manera gradual para todos los sectores productivos que usen mercurio, comenzando por el sector minero del país el cual deberá ser implementado por las autoridades ambientales en el marco del Sistema de Información Ambiental - SIA que administra el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales – IDEAM, a efectos de proteger, salvaguardar la salud humana y preservar los recursos naturales.

Resolución 631 de 2015, por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Donde se propuso un límite máximo permisible de concentración de $0,02 \text{ mgL}^{-1}$ (mercurio total).

6.4.3 Marco legal departamental

A continuación, se relacionan iniciativas de aplicación de producción más limpia ejecutadas por las corporaciones autónomas regionales en sus jurisdicciones; los documentos correspondientes a dichas iniciativas se encuentran en el MAVDT.

CORPONARIÑO apoyado por el Fondo de Compensación Ambiental FCA, para la ejecución del proyecto “Aplicación de Tecnologías Apropriadas para Disminuir la Contaminación Ocasionada por Mercurio y Cianuro en los Municipios de Cumbitara, Los Andes, La Llanada, Samaniego, Santacruz y Mallama, fomenta la utilización de los modelos demostrativos (molino de martillos, molino amalgamador, elutriador, canalón con nomad, retorta y activador de mercurio), que ofrecen una eficiente y mayor recuperación de mercurio y oro con menor tiempo de operación, haciendo que la amalgamación sea más sencilla y limpia (Fernández Guerrero, 2012).

7 METODOLOGÍA

En este apartado se presenta un orden de trabajo diseñado en tres aspectos principales con el fin de determinar la capacidad de remoción de mercurio (II) por residuo café molido. En primer lugar, se describe el procedimiento analítico para la estandarización del método para la cuantificación de mercurio (II) mediante quelación con ditizona por espectrofotometría UV-VIS, a continuación, se presentan el procedimiento asociado a la evaluación de los principales factores influyentes en el proceso de bioadsorción, finalmente se explica el proceso para determinar la cinética e isoterma de bioadsorción de mercurio (II), así como la regeneración del biomaterial.

7.1 Materiales, equipos y reactivos

Previo a los análisis se verificó la calibración de equipos y materiales empleados, determinando las posibles variaciones de medición e incertidumbres que éstos pueden aportar a los resultados.

A continuación, se enlistan los equipos, materiales, reactivos y materiales de referencia empleados en los procesos de estandarización y evaluación:

Tabla 4. Equipos, materiales y reactivos

<i>Equipos</i>			
Equipo	Marca	Modelo	Serial
Espectrofotómetro UV-VIS	UNICO	1205	WU13041304036
Balanza analítica	RADWAG	AS 220/C/2	366202
pH-metro	EUTECH	OAKTON 2700	N2407412
Plancha de agitación	INSTRUMENTS		
	HEIDOLPH	MR HEI-	101142642
	INSTRUMENTS	STANDARD	
Mufla de calentamiento y Termostato	THERMO SCIENTIFIC	HERATHERM OMH60	41845940
<i>Materiales</i>			
Instrumento	Material	Capacidad	Tipo de material
Pipeta aforada	Vidrio	10, 5 y 2 mL	Clase A
Pipetas volumétricas	Vidrio	5, 2 y 1 mL	Clase B
Micropipeta	Plástico	1000 µL	Calibrada
Beacker	Vidrio	600, 400, 250 y 100 mL	No aplica
Beacker	Plástico	250 mL	No aplica
Balón aforado	Vidrio	1000, 500 y 250 mL	Clase B
		100, 50, 25 y 10 mL	Clase A
Embudos de filtración	Vidrio	No aplica	No aplica
Erlenmeyer	Vidrio	250 mL	No aplica
Termómetro	-	100 °C	No aplica
Tamiz	Acero	250, 180, 120 y 53 µm	Estándar
<i>Reactivos</i>			
Nombre	Pureza	Marca	
H₂SO₄	98%	Panreac AppliChem	
Tritón x-100	99%	Panreac AppliChem	
HgCl₂	99.5%	Panreac AppliChem	

1,5 difenil tiocarbazona (Ditizona)	98,9%	Panreac AppliChem
CH₃CH₂OH	96%	Panreac AppliChem
HNO₃	65%	Panreac AppliChem
Dioxano	99,5%	Panreac AppliChem
Alcohol Isoamílico	99,6%	Panreac AppliChem
SDS	96%	Panreac AppliChem
HCl	37%	Panreac AppliChem
NaOH	10 M	Panreac AppliChem
Solución sulfocrómica	Concentrada	No aplica

Fuente: Los autores

7.2 Estandarización del método espectrofotométrico UV-VIS para la determinación y cuantificación de mercurio (II) mediante la formación del compuesto de coordinación bis(difeniltiocarbazona) de mercurio en medio micelar

La determinación de mercurio (II) se hizo por quelación con ditizona en medio micelar mediante un diseño central compuesto y la posterior estandarización del método.

7.2.1 Evaluación de solubilidad y estabilidad de disolventes para la preparación de la disolución saturada de ditizona.

Se tomaron 0,006 g de ditizona, se diluyó con 30 mL de disolvente (dioxano 99%, etanol 96%, alcohol isoamílico 99,6%), luego se agitó magnéticamente durante 30 min a 375 rpm y se filtró con papel filtro cualitativo. En un balón de 10 mL se agregaron 2 mL de esta solución y se aforó con el disolvente a evaluar (Ahmed & Alam, 2003; Hernandez, 2006; Ruengsitagoon, Chisvert, & Liawruangrath, 2010). Se realizó una disolución final de 2/10. Las condiciones de solubilidad y estabilidad se evaluaron con respecto a las absorbancias de la ditizona a 60, 300 y 1440 minutos.

Los ensayos se realizaron por triplicado y el material usado se cubrió con papel de polietileno oscuro.

7.2.2 Evaluación de SDS 5% y Tritón x-100 5% en la formación del compuesto de coordinación [Hg(DTZ)₂].

7.2.2.1 Determinación de los puntos máximos de absorbancia

En un balón aforado de 10 mL, se mezcló en el siguiente orden, 600 µL de solución estándar de HgCl₂ (100 mgL⁻¹), 1 mL de H₂SO₄ (1M), 1 mL de disolución saturada de ditizona en etanol (0,0002 gmL⁻¹) y se dejó reaccionar durante 2 minutos (Ahmed & Alam, 2003; Association, 2012 ; Khan et al., 2005; Ueno et al., 1979). Después se agregó 5 mL de surfactante a analizar (SDS 5% y Tritón x-100 5%) y finalmente se aforó con agua tipo II. Los ensayos se realizaron por triplicado.

La determinación espectrofotométrica de los puntos máximos se llevó a cabo usando un equipo espectrofotométrico MERCK PHARO 300, con celda de cuarzo de 1,00 cm.

7.2.2.2 Curva de calibración para SDS 5% y Tritón x-100 5%

Se preparó una serie de disoluciones estándar de HgCl_2 , a partir de una disolución estándar de 10 mgL^{-1} (ver tabla 5), considerando el orden de preparación del apartado anterior (ítem 7.2.2.1) y se tomaron lecturas cada 30, 90 y 150 minutos. El procedimiento se realizó una vez por día durante tres días.

Tabla 5. Cantidad de disolución estándar de HgCl_2

HgCl_2 (mgL^{-1})	Volumen (μL)
0	0
0,2	200
0,4	400
0,6	600
0,8	800
1	1000
1,5	1500
2	2000

Fuente: Los autores

7.2.3 Optimización del método espectrofotométrico UV-VIS

Considerando los procesos de optimización descritos por varios autores (Ahmed & Alam, 2003; Association, 2012 ; Balouch, 2010; Hernandez, 2006; Khan et al., 2005; Lucía., 2013; Ruengsitagoon et al., 2010; Shar & Bhanger, 2001; Soomro et al., 2011; Ueno et al., 1979) se evaluaron los siguientes aspectos: concentración del ácido, concentración micelar y tiempo de contacto.

Se escogió un diseño de superficie central compuesto (2^3) con puntos estrellas, que contó con un total de 8 experimentos, 9 puntos centrales y 6 puntos axiales para un total de 23 experimentos (ver tabla 6) (Careaga, 2015; Gutiérrez Pulido & de la Vara Salazar, 2008). El diseño fue estructurado en combinaciones aleatorias y se utilizaron las mismas condiciones de análisis para correr todo el diseño factorial, esto implicó controlar la temperatura ($19 - 20^\circ\text{C} \pm 0,1$) y la presencia de luz evitando que estos influyeran en los resultados experimentales.

Tabla 6. Rango y niveles de los factores concentración de Tritón x-100, concentración de H_2SO_4 y tiempo

Factor	Parámetros	Unidades	Codificación de los niveles				
			-1,68	-1	0	1	1,68
A	Concentración Tritón x-100	% v/v	1,29	3	5,5	8	9,7
B	Concentración H_2SO_4	M	0,01	0,9	2,2	3,5	4,38
C	Tiempo	min	2,38	45	107,5	170	212,61

Fuente: Los autores

7.2.4 Estandarización del método espectrofotométrico UV-VIS

Se tuvieron en cuenta los valores óptimos encontrados a partir del diseño estadístico planteado en el ítem 7.2.3.

7.2.4.1 *Preparación disolución estabilizante de ácido sulfúrico (H_2SO_4 4,39 molar)*

En un balón aforado de 100 mL se adicionó 50 mL de agua tipo (II), posteriormente se agregó 25,21 mL de H_2SO_4 al 98%. Finalmente se aforó con agua tipo (II).

7.2.4.2 *Preparación disolución estándar de Tritón x-100 al 5,79 % v/v*

En un beaker de 250 mL se adicionó 200 mL de agua tipo (II), enseguida se agregó 28,94 mL de Tritón x-100 y se agitó a 375 rpm hasta su completa disolución, finalmente se aforó a 500 mL.

7.2.4.3 *Preparación disolución saturada de ditizona*

Se tomaron aproximadamente 0,006 g de ditizona, se diluyó con 30 mL de etanol al 98%, luego se agitó magnéticamente durante 30 min a 375 rpm y se filtró. Se utilizó papel de polietileno oscuro en todo el proceso.

7.2.4.4 *Curva de calibración*

Se prepararon 9 disoluciones con concentraciones variables de mercurio (II), para esto, en un balón aforado de 10 mL, se agregó el volumen de disolución estándar de $HgCl_2$ presentado en la tabla 5, posteriormente se agregó 1 mL de H_2SO_4 (4,39 M), 1 mL de disolución saturada de ditizona y se dejó reaccionar durante 2 minutos, después se agregó 5 mL de Tritón x-100 (5,79 %) y finalmente se aforó con agua tipo II. Se realizó una curva de calibración diaria por duplicado durante tres días.

7.2.4.5 *Efecto matriz*

7.2.4.5.1 *Disolución estándar de mercurio (II) 10 mg/L en matriz de café*

La disolución de café se preparó mediante un montaje tipo batch, en un beaker de 250 mL de poliestireno, se agregó 100 mL de agua tipo II, enseguida se adicionó 0,4 g de residuo de café con tamaño de partícula inferior a 53 μm , se tapó con papel aluminio y se agitó a 375 rpm. Finalmente se controló la temperatura a 47 °C. Una vez transcurrido 350 minutos, se filtró en papel franja azul (1,23 mm), finalmente se agregó 1 mL de HNO_3 al 63% y se aforó a 100 mL.

En un balón aforado de 100 mL se adicionó 50 mL de disolución de café, enseguida se agregó 1 mL de disolución patrón de mercurio (II) (1000 mg/L) y se aforó con disolución de café.

7.2.4.5.2 Curva de calibración

Se siguió el procedimiento del ítem 7.2.4.4. Con disolución estándar de HgCl_2 10 mgL^{-1} en matriz de café. Se realizó una curva de calibración diaria por duplicado durante tres días (ver tabla 7).

Tabla 7. Cantidad de disolución estándar de HgCl_2 en matriz de café

HgCl_2 (mgL^{-1})	Volumen (μL)
0	0
0,2	200
0,4	400
0,6	600
0,8	800
1	1000
1,5	1500
2	2000
2,5	2500

Fuente: Los autores

7.2.4.6 Precisión

Se siguió el procedimiento del ítem 7.2.4.4. Los ensayos se realizaron con muestras de disolución estándar de mercurio(II) en disolución de café (muestra real) y muestra de agua tipo (II) a diferentes niveles de concentración (0,3; 1,3 y 2,3 mgL^{-1}). Este procedimiento se realizó por dos analistas con siete repeticiones por análisis (AOAC, 2016; Crubellati & Di Risio, 2009; Duffau et al., 2010; Miller & Jane, 2002; National Association of Testing Authorities, 2013; Romagoza, Varela, Calero, Cristobol, & Hechavarría, 2010).

7.2.4.6.1 Determinación de la concentración de mercurio (II)

La concentración se calculó a partir de la ecuación 15, la cual se determinó a partir de la curva de calibración relacionada en el ítem 7.2.4.4.

$$[\text{Hg}(\text{DTZ})_2] = \frac{\text{media de absorbancia} - 0,0085}{0,2597}$$

Ecuación 15

7.3 Evaluación de los principales factores asociados (pH, temperatura, concentración del metal y tiempo de contacto) al proceso de adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido

La evaluación del proceso de adsorción se realizó teniendo en cuenta los resultados reportados para la remoción de mercurio(II) en diferentes biomateriales (Dawlet et al., 2013; Dula et al., 2014; Hanafiah et al., 2014; Hassan, 2016; Jafari & Cheraghi, 2014; Khoramzadeh et al., 2013; G. Kyzas et al., 2013; G. Z. Kyzas, 2012; Lafi et al., 2014; Mondal et al., 2013; Nguyen et al., 2013; Peña-Rodríguez et al., 2013; David Pujol et al., 2013; Z. Wang et al., 2013).

7.3.1 Tratamiento del residuo de café molido

El residuo de café (especie Arábica) fue recolectado de fuentes heterogéneas tales como cafeterías y hogares con el fin de garantizar la heterogeneidad de la muestra, posteriormente se hicieron tres lavados del material usando agua hervida para eliminar el exceso de color, luego se lavó con agua destilada caliente cuyo pH presentó un rango entre 6 y 7. El residuo se secó en un horno a 105°C durante 24 horas (G. Kyzas et al., 2013). Una vez seco el residuo de café se tamizó con malla de 250, 180, 125 y 53 μm .

7.3.2 Optimización del proceso de bioadsorción

Todos los experimentos tipo batch se realizaron con 0,4 g de residuo de café con tamaño de partícula de 53 μm . Se realizó un diseño experimental factorial completo 2^4 con un total de 16 experimentos y 9 puntos centrales para un total de 25 experimentos con valores de nivel alto (1), medio (0) y bajo (-1) para las variables pH, concentración inicial de mercurio (II), tiempo de contacto y temperatura (ver tabla 8).

Tabla 8. Rangos y niveles para las variables pH, concentración inicial de mercurio (II), tiempo de contacto y temperatura

<i>Factor</i>	<i>Parámetros</i>	<i>Unidades</i>	<i>Codificación de niveles</i>		
			-1	0	1
A	pH inicial	Adimensional	4	5	6
B	Concentración Hg (II)	mg/L	85	142,5	200
C	Tiempo	minutos	90	165	240
D	Temperatura	°C	25	32,5	40

Fuente: Los autores

Para optimizar los principales factores asociados al proceso de bioadsorción, se escogió un diseño de superficie central compuesto (2^4) con puntos estrellas, que contó con un total de 16 experimentos, 9 puntos centrales y 8 puntos axiales para un total de 33 experimentos (ver tabla 9) (Careaga, 2015; Gutiérrez Pulido & de la Vara Salazar, 2008). El diseño fue estructurado en combinaciones aleatorias y se utilizaron las mismas condiciones de análisis para correr todo el diseño factorial.

Tabla 9. Rangos y niveles de los factores pH, concentración Hg(II), tiempo y temperatura

Factor	Parámetros	Unidades	Codificación de los niveles				
			-2	-1	0	1	2
A	pH inicial	Adimensional	3	4	5	6	7
B	Concentración Hg (II)	mgL ⁻¹	27,5	85	142,5	200	257,5
C	Tiempo	minutos	15,0	90	165	240	315
D	Temperatura	°C	17,5	25	32,5	40	47,5

Fuente: Los autores

Cada experimento de adsorción tipo batch se preparó en un beaker de 250 mL de poliestireno, en donde se agregaron 100 mL de disolución de mercurio (II) y cuyo pH inicial fue controlado con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio (0,5, 0,1 y 0,01 M); una vez alcanzada la temperatura de operación que se reguló con baño maría, se adicionaron 0,4 g de residuo de café con tamaño de partícula de 53 µm, el beaker de poliestireno se tapó con papel aluminio y se agitó a 375 rpm en una placa de agitación múltiple. Transcurrido el tiempo de operación, se filtró en papel franja azul (1,23 mm), posteriormente se midió el pH de la disolución final, se tomaron 10 mL de disolución filtrada, se agregó 0,250 mL de HNO₃ al 63% y finalmente se aforó a 25 mL.

7.3.2.1 Determinación de la concentración de mercurio (II)

Las muestras se midieron por triplicado, el cálculo de la concentración se realizó a partir de la ecuación 17, ésta se multiplicó por el factor de disolución (ecuación 16) realizado para la preparación de la muestra

$$Fd = \frac{10 \text{ mL aforo para lectura}}{\text{dosis muestra} \cdot \frac{1 \text{ mL}}{1000 \mu\text{L}}} * \frac{25 \text{ mL aforo experimentacion tipo batch}}{10 \text{ mL solución filtrada}} \quad \text{Ecuación 16}$$

$$\text{Concentración final} = [\text{Hg}(\text{DTZ})_2] * Fd \quad \text{Ecuación 17}$$

Para la cuantificación, la dosis de cada muestra se tomó de tal forma que pudo ser analizada dentro de la curva de calibración del método estandarizado.

7.4 Cinética e isotermas de adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido

Los experimentos se llevaron a cabo, teniendo en cuenta la metodología y condiciones óptimas del proceso de adsorción mencionadas en el ítem 7.3. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

7.4.1 Cinética de adsorción

Para el estudio cinético se tomaron 700 µL de la solución a intervalos fijos de tiempo (0, 10, 20, 30, 40, 70, 100, 130, 160, 190 y 220 min), posteriormente se filtró usando membranas de tamaño de poro fijo 1,23 mm y finalmente se adicionaron 500 µL al método de análisis estandarizado.

7.4.1.1 *Determinación de la concentración de mercurio (II)*

El cálculo de la concentración final de los datos de absorbancia obtenidos, se realizó a partir de las ecuaciones 15 y 17, ésta se multiplica por el factor de disolución (ecuación 18) realizado para la preparación de las muestras.

$$Fd = \frac{10000 \mu L}{\text{dosis muestra a medir } \mu L} \quad \text{Ecuación 18}$$

7.4.2 Isotermas de adsorción

Los experimentos de isotermas se llevaron a cabo utilizando diferentes concentraciones de mercurio (II) (50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 mgL⁻¹), transcurrido el tiempo de operación, se filtró en papel franja azul tamaño de porosidad 1,23 mm, posteriormente se midió el pH de la solución final, se tomaron 24,75 mL de solución filtrada, se agregó 0,25 mL de HNO₃ al 63% y finalmente se aforó a 25 mL.

7.4.2.1 *Determinación de la concentración de mercurio (II)*

La concentración final de los datos de absorbancia obtenidos se calculó a partir de las ecuaciones 15 y 17 y se multiplica por el factor de disolución (ecuación 19) realizado para la preparación de las muestras.

$$Fd = \frac{10 \text{ mL aforo para lectura}}{\text{dosis muestra} * \frac{1 \text{ mL}}{1000 \mu L}} * \frac{25 \text{ mL aforo experimentacion tipo batch}}{24,750 \text{ mL solución filtrada}} \quad \text{Ecuación 19}$$

Para la cuantificación, se adicionaron 3000 μ L de la disolución obtenida en los experimentos de isotermas.

7.4.3 Cinética de desorción

Los experimentos de desorción se realizaron mezclando la cantidad recogida, después del proceso de bioadsorción, de residuos de café cargados con metal (0,4 g) con disoluciones acuosas de HCl 0,5 M y HNO₃ 0,5 M (100 mL), a 33°C y a una agitación de 375 rpm. Se tomaron 700 μ L de la disolución a intervalos fijos de tiempo (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, y 210 min), posteriormente se filtró usando membranas de tamaño de poro fijo 1,23 mm y finalmente se adicionaron 500 μ L al método de análisis estandarizado. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

7.4.3.1 *Determinación de la concentración de mercurio (II)*

El cálculo de la concentración final de los datos de absorbancia obtenidos, se realizó como se indica en el ítem 7.4.1.1.

7.4.3.2 *Evaluación de la concentración de ácido*

Se realizaron experimentos para evaluar la concentración óptima de desorción, para esto se adicionaron concentraciones variables del ácido clorhídrico 0,1, 0,5 y 1 M, y se agitó a 375 rpm a una temperatura 33 °C durante 204 minutos. Posteriormente se realizó el proceso de filtración anteriormente mencionado y finalmente se adicionó 250 µL al método de análisis estandarizado. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

7.4.3.2.1 *Determinación de la concentración de mercurio (II)*

El cálculo de la concentración final de los datos de absorbancia obtenidos, se realizó como se indica en el ítem 7.3.2.1.

7.4.3.3 *Regeneración del bioadsorbente*

Para conocer la capacidad de regeneración del biomaterial, se utilizó el residuo de café después del proceso de desorción para un nuevo ciclo de adsorción, bajo las condiciones óptimas encontradas en el proceso de bioadsorción (ítem 7.3). Finalmente se adicionó 250 µL al método de análisis estandarizado

7.4.3.3.1 *Determinación de la concentración de mercurio (II)*

El cálculo de la concentración final de los datos de absorbancia obtenidos, se realizó como se indica en el ítem 7.4.2.1.

8 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Estandarización del método espectrofotométrico UV-VIS para la determinación y cuantificación de mercurio (II) mediante la formación del compuesto de coordinación bis(difeniltiocarbazona) de mercurio en medio micelar

8.1.1 Evaluación de solubilidad y estabilidad de disolventes para la preparación de la solución saturada de ditizona

La ditizona por ser una estructura molecular orgánica es insoluble en disolventes polares, pero se disuelve en la mayoría de los disolventes orgánicos, por lo tanto, se evaluó la solubilidad de la ditizona en tres disolventes etanol 96 %, dioxano 99,5 % y alcohol isoamílico 99,6 % (Ahmed & Alam, 2003; Hernandez, 2006; Khan et al., 2005; Ruengsitagoon et al., 2010). Los perfiles de absorbancia de la ditizona con cada uno de los disolventes utilizados, se presentan en los anexos 1,3, estos permitieron evaluar la solubilidad dado que la intensidad de absorción es proporcional al número de moléculas absorbentes solubles de ditizona.

Los disolventes utilizados permiten obtener resultados significativos, ya que se obtienen intensidades de absorción adecuadas, permitiendo concluir que hay una alta probabilidad de interacción entre la energía de radiación y el sistema electrónico molecular de la ditizona, por lo tanto, los disolventes utilizados presentan una buena solubilidad.

Tabla 10. Datos de absorbancia para ditizona

<i>Reactivo</i>	<i>λ max Forma tiol</i>	<i>Absorbancia</i>			<i>λ max Forma tiona</i>	<i>Absorbancia</i>		
		30 min	300 min	1440 min		30 min	300 min	1440 min
Dioxano 99%	446	1,49	1,47	1,40	616	2,38	2,33	2,15
Etanol 96%	454	0,31	0,29	0,25	593	0,36	0,35	0,24
Alcohol Isoamílico	461	0,41	0,41	0,41	599	0,47	0,45	0,41

Fuente: Los autores

En los anexos 4,6 se presentan los datos de absorbancia obtenidos, el promedio de los datos (ver tabla 10) confirman que hay un mayor número de moles solubilizadas utilizando dioxano, seguido del alcohol isoamílico y el etanol respectivamente.

En cuanto al desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción de ditizona en etanol y alcohol isoamílico se deben a la mayor polaridad que presentan, en consecuencia, las transiciones electrónicas de electrones presentes en orbitales no enlazados en el estado fundamental están estabilizados con enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas.

La estabilidad de la ditizona, se evaluó midiendo la diferencia de absorbancias con respecto al tiempo de análisis en cada una de las disoluciones preparadas, utilizando un contraste estadístico de significancia t-studet (Miller & Jane, 2002), por lo tanto se adoptó como hipótesis nula que los tres disolventes proporcionan el mismo resultado, es decir H_0 :

$\mu_1 = \mu_2$, necesitando probar que la diferencia de las medias no difieren significativamente de cero.

Tabla 11. Contraste de significación para la estabilidad de ditizona

<i>Criterios</i>	<i>Dioxano</i>	<i>Etanol</i>	<i>Alcohol Isoamílico</i>
tcal(60-300 min)	0,14	0,36	0,32
tcal (60-1440 min)	0,60	3,22	1,33
tc 95% (60-300 min)	2,57	2,57	2,57
tc 95% (60-1440 min)	2,57	3,18	2,57

Fuente: Los autores

A partir de los contrastes de significación presentado en la tabla 11 se puede concluir que se acepta la H_0 , existiendo suficiente evidencia para decir que la estabilidad del compuesto de coordinación no difiere significativamente con respecto al tiempo de análisis evaluado, excepto para el etanol, ya que el contraste estadístico demuestra que existe diferencia significativa en las absorbancias después de 24 horas, por lo tanto la solución de ditizona en etanol debe prepararse diariamente. Considerando los resultados de las tablas 9 y 10 se debería usar al dioxano como disolvente, sin embargo, el uso de disolventes tóxicos constituye un riesgo muy serio para el ambiente ya que son sustancias con gran estabilidad química, por otra parte, el uso de etanol como disolvente resulta más sostenible ambientalmente ya que puede sufrir procesos de biodegradación, además es económico y su solubilidad y estabilidad es adecuada para las condiciones del método propuesto, a pesar de que esto implique su preparación a diario. Por lo tanto, se escogió al etanol como disolvente de ditizona para posteriores análisis.

La estabilidad de la ditizona en solución se mejoró utilizando papel de polietileno oscuro en todo el proceso, reduciendo al máximo la incidencia de la luz durante el proceso, evitando de esta manera estructuras oxidadas como difeniltiocarbodiazona (Acuña Ruiz, 2012; Mariños & Mercedes, 2011; Pino & Pérez, 1983) y bis 1,5-difenilformazan-3-il-disulfuro.

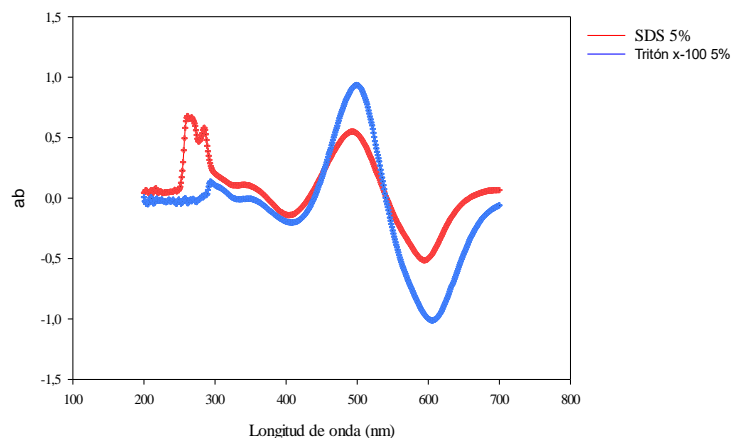
8.1.2 Evaluación de SDS y Tritón x-100 en la formación del compuesto de coordinación.

8.1.2.1 Puntos máximos de absorbancia

La solubilidad de la ditizona y algunos de sus complejos en medio acuoso por agregados micelares de surfactantes, para la determinación de iones metálicos ha sido ampliamente estudiado (Fu-Sheng & Fang, 1983; Hernandez, 2006; Khan et al., 2005; Lucía., 2013; Shar & Bhanger, 2001), puesto que presentan varias ventajas como eliminación de solventes orgánicos tóxicos, procesos menos tediosos, mayor eficiencia en el análisis del analito de interés, menor costo, entre otros.

La formación del compuesto de coordinación se da debido a que las micelas, la ditizona y el ion metálico en fase acuosa, se encuentran en equilibrio dinámico. Por lo tanto, la ditizona solubilizada en la micela puede interaccionar con el ion metálico, esto permite que la formación del compuesto de coordinación sea instantánea y que a la vez se

adhiera a la fase no polar de la micela (R. P. Paradkar & Williams, 1994). En la gráfica 1, se puede observar que el punto máximo de absorción del compuesto de coordinación $[\text{Hg}(\text{DTZ})_2]$ para Tritón x-100 y SDS se encuentran a longitudes de onda de 501 nm y 494 nm respectivamente.

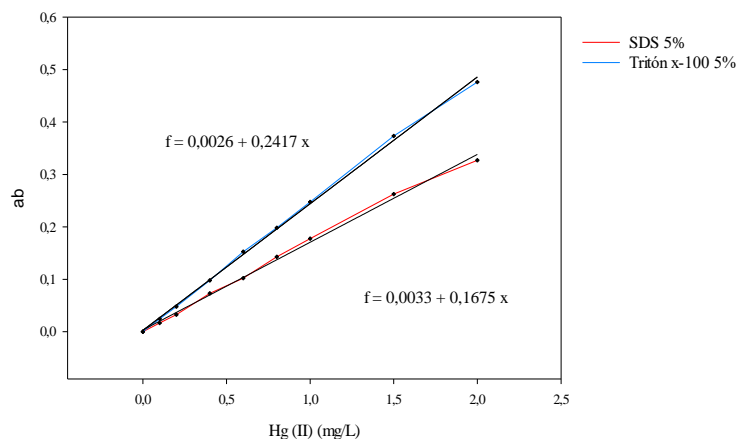


Gráfica 1. Puntos máximos de absorción para el compuesto de coordinación $[\text{Hg}(\text{DTZ})_2]$

8.1.2.2 Recta de calibración para SDS y Tritón x-100

En la gráfica 2, se presentan las curvas de calibración con las diferentes disoluciones. En esta se puede observar que las absorbancias son proporcionales al cambio de la concentración del $[\text{Hg}(\text{DTZ})_2]$ y varía de acuerdo al surfactante.

Las curvas de calibración del compuesto de coordinación en SDS y Tritón x-100 presentan valores para R^2 de 0,9929 y 0,9987 respectivamente. La sensibilidad del método, se determinó a partir del valor más alto en la pendiente de la curva de calibración y el coeficiente de correlación (Miller & Jane, 2002). Por lo tanto, se puede establecer que el disolvente con mayor sensibilidad es el Tritón x-100.



Gráfica 2. Curva promedio compuesto de coordinación [Hg(DTZ)₂] en Tritón x-100 5% y en SDS 5% a 90 min

En los anexos 7,11 se presentan los datos de absorbancia del compuesto de coordinación [Hg(DTZ)₂] con cada uno de los surfactantes utilizados para cada día.

8.1.2.3 Estabilidad del compuesto de coordinación [Hg(DTZ)₂]

La estabilidad del compuesto de coordinación con respecto al tiempo de análisis para Tritón x-100 y SDS se evaluó mediante un contraste estadístico t-student con el cual se puede estimar si existe diferencia significativa entre las medias de absorbancia para el compuesto de coordinación en los surfactantes (ver tabla 11 y anexos 7,11) (Miller & Jane, 2002), es decir, $H_0: \mu_1 = \mu_2$, necesitando probar que la diferencia de las medias no difieren significativamente de cero. Esto puede aplicarse si se considera que las desviaciones estándar no son significativamente diferentes.

$$t = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad \text{Ecuación 20}$$

$$S = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)}} \quad \text{Ecuación 21}$$

A partir de las ecuaciones 20 y 21, se calcularon los valores correspondientes al estadístico t los cuales se muestran en la tabla 12. La hipótesis nula se rechaza si $|t|$ es mayor al valor crítico a un nivel de significación del 0,05. De acuerdo a los contrastes de significación obtenidos, se puede concluir que se acepta la H_0 , existiendo suficiente evidencia para decir que la estabilidad del compuesto de coordinación no difiere significativamente con respecto al tiempo de análisis en los surfactantes evaluados.

Tabla 12. Contraste de significación para la estabilidad del compuesto de coordinación

<i>Criterios</i>	<i>Tritón x-100</i>	<i>SDS</i>
tcal (30-90 min)	0,05	0,06
tcal (30-150 min)	0,12	0,29
tc 95%	1,70	

Fuente: Los autores

El compuesto de coordinación se conserva sin degradarse bajo las condiciones de análisis, el tiempo de medición no altera al compuesto de coordinación formado, ya que las absorbancias de las soluciones no presentan cambios significativos. Sin embargo, la presencia de luz incide negativamente en la estabilidad y por lo tanto en la absorbancia (Hernandez, 2006).

La presencia de los surfactantes mejora la solubilidad del compuesto de coordinación debido a la formación de micelas. Finalmente se seleccionó al Tritón x-100 como mejor reactivo para análisis posteriores, ya que presentó mayor absorbancia del

compuesto de coordinación, mayor sensibilidad, mayor coeficiente de correlación en la curva de calibración, mejorando la linealidad del método, además; la curva de calibración puede ser ajustada en un rango lineal de trabajo determinado, para mejorar la sensibilidad.

8.1.3 Superficie de respuesta del método espectrofotométrico UV-VIS

Existen varios criterios que se pueden tener en cuenta para construir y seleccionar un diseño experimental para la optimización del método espectrofotométrico UV-VIS para la determinación y cuantificación de mercurio (II). Teniendo en cuenta que el diseño debe tener un número mínimo de tratamientos que permita estimar todos los parámetros del modelo de segundo orden, se escogió un diseño factorial 2^3 con 9 puntos al centro y 6 puntos axiales para un total de 23 ejecuciones.

En la tabla 13, se puede observar los datos de absorbancia del compuesto de coordinación $[\text{Hg}(\text{DTZ})_2]$ en medio micelar para cada ejecución.

Tabla 13. Datos absorbancia diseño 2^3 con puntos estrella

<i>Ejecución</i>	<i>Tritón x-100</i>	<i>H₂SO₄</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Absorbancia</i>
1	0	0	0	0,266
2	0	0	0	0,265
3	0	0	1,68	0,281
4	1	-1	1	0,263
5	1	1	-1	0,259
6	-1	1	1	0,261
7	0	0	0	0,266
8	0	-1,68	0	0,255
9	0	0	0	0,265
10	1,68	0	0	0,261
11	1	-1	-1	0,261
12	0	0	0	0,267
13	0	0	0	0,265
14	-1	-1	1	0,253
15	0	1,68	0	0,273
16	0	0	0	0,265
17	0	0	0	0,266
18	0	0	-1,68	0,253
19	-1,68	0	0	0,218
20	1	1	1	0,270
21	-1	-1	-1	0,249
22	0	0	0	0,263
23	-1	1	-1	0,259

Fuente: Los autores

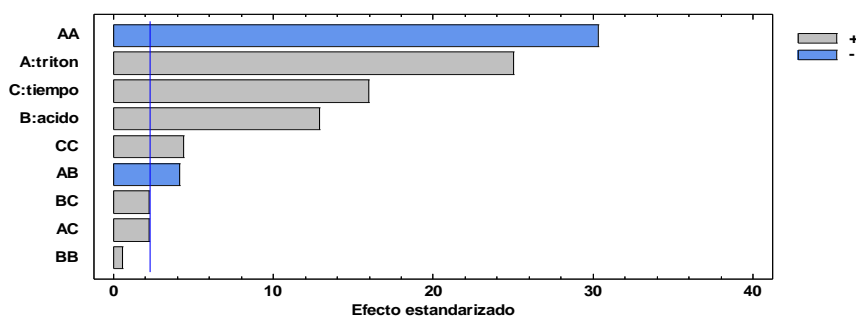
El ANOVA de segundo orden se muestra en la tabla 14. A partir de esta, se encontró que los factores A, B, C e interacción AA, AB y CC influyen significativamente en la variabilidad de respuesta del método con un nivel de confianza del 95,0%. De igual manera, se puede inferir que las interacciones AC; BB y BC no influyen en el proceso y por lo tanto no se tendrán en cuenta en el análisis.

Tabla 14. ANOVA de la superficie de respuesta para absorbancia

<i>Fuente</i>	<i>SC</i>	<i>GL</i>	<i>CM</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A	0,000781616	1	0,000781616	625,29	0,0000
B	0,000207803	1	0,000207803	166,24	0,0000
C	0,000319833	1	0,000319833	255,87	0,0000
AA	0,00114788	1	0,00114788	918,30	0,0000
AB	0,000021125	1	0,000021125	16,90	0,0034
AC	0,000006125	1	0,000006125	4,90	0,0578
BB	4,19796E-7	1	4,19796E-7	0,34	0,5782
BC	0,000006125	1	0,000006125	4,90	0,0578
CC	0,0000237741	1	0,0000237741	19,02	0,0024
Falta de ajuste	0,00044562	5	0,0000891241	71,30	0,0000
Error puro	0,00001	8	0,00000125		

Fuente: Los autores

En el diagrama de Pareto (ver gráfica 3), se observa consecutivamente los factores de mayor a menor significancia, aquellos que sobrepasan la línea vertical, son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.



Gráfica 3. Diagrama de Pareto para absorbancia

Para el diseño factorial corrido, el R^2 es igual a 84,25 % y R^2 ajustado es 78,34%. El estadístico presenta un valor mayor a 70% indicando que los factores estudiados (Tritón x-100, tiempo y ácido sulfúrico), explican en un alto porcentaje de variabilidad en la absorbancia. De esta manera, el efecto atribuible a factores no estudiados, ya sea que se hayan mantenido en un nivel fijo o que hayan tenido pequeñas variaciones, más el efecto de errores experimentales, fueron pequeños en comparación con el efecto de los factores estudiados.

A partir de los anexos 12 y 13, se verifica que el diseño de superficie central compuesto, cumple con el supuesto de varianza constante, ya que todos los puntos caen de una forma aleatoria sobre una banda horizontal y no siguen ningún patrón de distribución. Por otra parte, se cumple con el supuesto de normalidad, debido a que los residuos se ajustan bastante bien a una línea recta en la gráfica de probabilidad normal.

Es útil ajustar un modelo de regresión a los datos experimentales con la finalidad de predecir el valor de absorbancia en diferentes valores de los factores estudiados. Para el diseño de superficie central compuesto, el modelo de regresión ajustado que describe el comportamiento de la absorbancia sobre cualquier punto está dado por:

$$ab = 0,265365 + 0,00756522 * A + 0,00390077 * B + 0,00483934 * C - 0,00850067 * A^2 - 0,001625 * AB + 0,00122208 * C^2$$

Ecuación 22

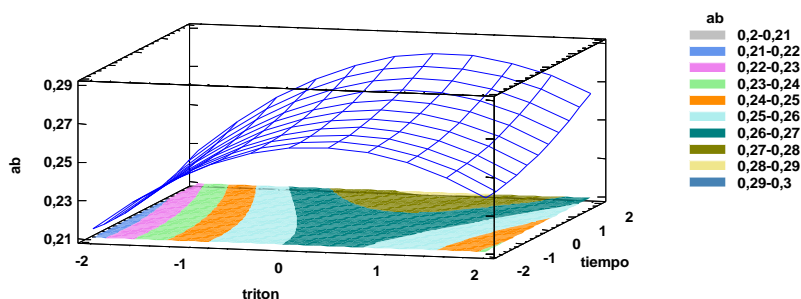
Es importante resaltar que el modelo representado por la ecuación 22, ofrece un punto óptimo para absorbancia igual a 0,284, para el intervalo analizado y las variables consideradas las cuales se aprecian en la tabla 15.

Tabla 15. Condiciones óptimas para absorbancia

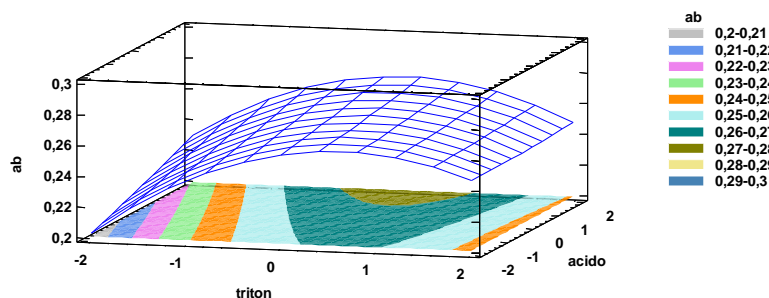
<i>Factor</i>	<i>Valor codificado</i>	<i>Valor real</i>
A	0,12	5,79 % v/v
B	1,68	4,39 M
C	1,68	212,61 min

Fuente: Los autores

Las gráficas 4 y 5, presentan la superficie e isolíneas, los cuales permiten tener una visualización del modelo ajustado dado en la ecuación 22. Ésta representación es una superficie de respuesta sobre la región experimental que modela el comportamiento de la absorbancia, el cual describe el comportamiento de la interacción Tritón x-100-tiempo y Tritón x-100-ácido sulfúrico sobre la respuesta absorbancia en la región experimental.



Gráfica 4. Superficie de respuesta estimada Tritón x-100 - tiempo



Gráfica 5. Superficie de respuesta estimada Tritón x-100 - ácido

Cada curva de nivel representa puntos o combinaciones de Tritón x-100, ácido sulfúrico y tiempo donde la absorbancia varía de acuerdo al nivel de cada factor. Sin embargo, se observa que la absorbancia depende en gran medida de la concentración de Tritón x-100.

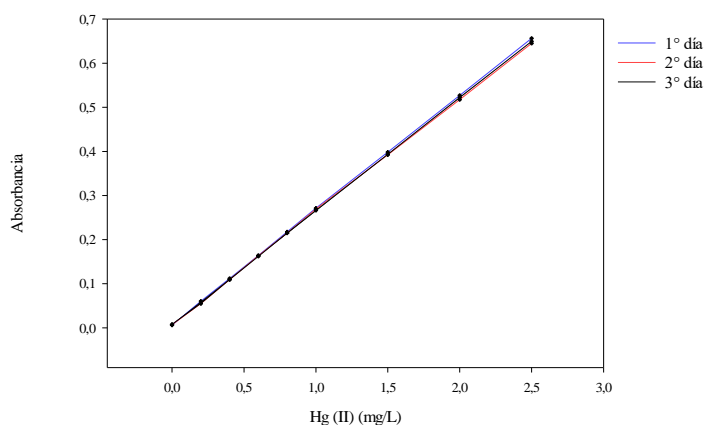
8.1.4 Estandarización del método espectrofotométrico UV-VIS

Una vez determinadas las condiciones óptimas para la determinación espectrofotométrica, se ajusta y se determina el grado de confianza del método analítico, evaluando y especificando la capacidad de desempeño del método, bajo los parámetros de sensibilidad, linealidad, límites de detección y cuantificación, precisión y exactitud.

8.1.4.1 Estandarización del método

El método espectrofotométrico se estandarizó a partir de la construcción de curvas de calibración con puntos de concentración los cuales se muestran en el anexo 14. De igual manera se realizó una curva de calibración diaria por duplicado y en orden aleatorio durante tres días. A partir de la curva y utilizando regresión lineal se obtuvo los criterios de confianza del método, linealidad, límites de confianza, límites de cuantificación y detección de la curva de calibración.

Los datos obtenidos proporcionan la gráfica 6, con valores de absorbancia superpuestos entre sí, como se puede observar a lo largo del rango de trabajo estudiado entre los tres días de análisis. De igual manera, se mantiene una relación lineal entre la concentración del compuesto de coordinación y el valor de la absorbancia, esto se puede corroborar al estimar el grado de correlación con que se ajustan los puntos experimentales a una línea recta (Miller & Jane, 2002).



Gráfica 6. Curvas de calibración para la estandarización del método

8.1.4.1.1 Linealidad

A partir del coeficiente de correlación (r) de 1,0000, 0,9998 y 0,9999 para el primer, segundo y tercer día de análisis respectivamente (ver tabla 16), se puede observar una correlación lineal muy alta entre los datos analizados, ya que los puntos experimentales proporcionaron valores numéricos mayores al criterio de aceptación, en donde estos deben ser mayores o iguales a 0,997 ($r \geq 0,997$) (Calvachi, 2015; Duffau et al., 2010; Pasquel, 2015; Rodriguez, 2012), cumpliéndose así el criterio de verificación de linealidad.

Tabla 16. Estadística de regresión para la verificación del método

Criterio	1º día de análisis	2º día de análisis	3º día de análisis
r	1,0000	0,9998	0,9999
R²	0,9999	0,9996	0,9998
tcal	414,84	192,86	262,68
tc 95%		2,12	
b	0,260	0,256	0,258
a	0,009	0,008	0,007
S_{y/x}	0,002	0,005	0,003
S_b	0,001	0,001	0,001
S_a	0,001	0,002	0,001
Recta de regresión	Y=0,259X+0,009	Y=0,256X-0,008	Y=0,258X+0,007
Intervalo de confianza	Sb=0,259±(2,12*0,001) Sa=0,009±(2,12*0,001)	Sb=0,256±(2,12*0,001) Sa=-0,008±(2,12*0,002)	Sb=0,258±(2,12*0,001) Sa=0,007±(2,12*0,001)
LC	0,08	0,18	0,13
LD	0,02	0,05	0,04

Fuente: Los autores

Con el fin de demostrar cuantitativamente una correlación significativa entre las curvas de calibración, se empleó el contraste estadístico t-student a partir de la ecuación 23 (Miller & Jane, 2002), con lo cual se comprobó que existe una correlación lineal significativa entre la concentración de mercurio (II) y la variable respuesta expresada en absorbancia del compuesto de coordinación $[\text{Hg}(\text{DTZ})_2]$, ya que se obtuvieron valores de t calculado mayores a los t tabulados al 95% de confianza (ver tabla 16), para cada día de análisis. Asegurando así, que los datos se distribuyen normalmente con una probabilidad máxima del 5% de cometer un error aleatorio (Duffau et al., 2010; Pasquel, 2015).

$$t_{cal} = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-R^2}} \quad \text{Ecuación 23}$$

Teniendo en cuenta todos los criterios de aceptación evaluados para la determinación lineal del compuesto de coordinación bis(difeniltiocarbazona) de mercurio, se puede concluir que el intervalo de concentración satisface las condiciones de linealidad del método analítico, con la cual se puede estimar la concentración de las muestras de ensayo por interpolación, a partir del rango de trabajo lineal evaluado.

8.1.4.1.2 Sensibilidad

La sensibilidad de la técnica de análisis, corresponde a la pendiente de la curva de calibración del primer día de análisis, presentada en la ecuación 24. Por lo tanto, se puede inferir que esta presenta menor dispersión de los datos alrededor de la recta de regresión estimada ($S_{y/x}$), presentando menor variabilidad de error típico de estimación:

$$Y = 0,260[\text{Hg}(\text{DTZ})_2] + 0,009 \quad \text{Ecuación 24}$$

8.1.4.1.3 Límites de cuantificación y detección

Los límites se evalúan a partir de la concentración de los blancos, como se expresa en la ecuación 26 (Miller & Jane, 2002). Sin embargo, las determinaciones múltiples del blanco consumen mucho tiempo y el uso de $S_{y/x}$ es muy adecuado en la práctica (ver ecuación 27).

$$\text{Limite} = Y_B + KS_B \quad \text{Ecuación 25}$$

$$\text{Limite}_Y = a + KS_{y/x} \quad \text{Ecuación 26}$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad \text{Ecuación 27}$$

El valor calculado de la ordenada en el origen (a) se puede utilizar como una estimación de Y_B que es el valor de la señal del blanco, sin embargo, a debería ser una estimación más exacta de Y_B que el simple valor de la media del blanco.

$$LD = \frac{Limite_Y - a}{b}$$

Ecuación 28

Donde b es la pendiente de la curva de calibración. Por lo general, se elige un factor de confianza k de 2 o 3. Un valor k de 2 corresponde a un nivel de confianza del 92.1%, en tanto que un valor K de 3 corresponde a un nivel de confianza del 98.3% (Skoog D.A., 2005).

El cálculo del límite de cuantificación expresa la mínima concentración del analito que puede determinarse con precisión y exactitud aceptable en la muestra estudiada, bajo las condiciones establecidas. Este parámetro se estimó mediante las ecuaciones 26 y 29.

$$LC = \frac{Limite_Y - a}{b}$$

Ecuación 29

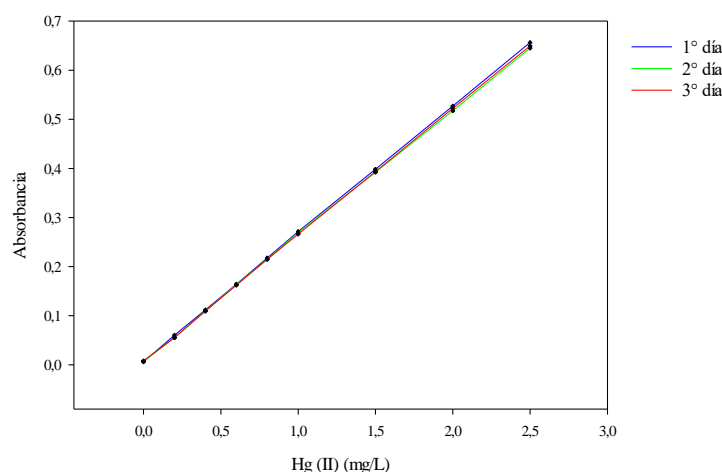
La IUPAC propone en este caso un valor de k de 10. Entre el límite de detección y el límite de cuantificación hay un rango de concentraciones en el que, si bien no puede cuantificarse el analito con razonable certeza, es posible detectar su presencia sin incurrir en falsos positivos.

Tal como se aprecia en la tabla 15, se encontraron los valores de 0,08 y 0,02 para el límite mínimo cuantificable y límite mínimo detectable respectivamente.

8.1.4.1.4 Efecto matriz

Una vez establecidos los parámetros anteriormente evaluados, se determina el efecto de la matriz de café. Ya que, como regla general, una muestra contiene no sólo la sustancia a analizar, el analito de interés, sino también otros componentes, sustancias extrañas, las cuales son sustancias acompañantes, en el análisis de muestras de origen natural. El cambio de la matriz en el análisis puede alterar los resultados de absorción del compuesto de coordinación $[Hg(DTZ)_2]$ formado, creando así una mayor o menor respuesta en la detección de mercurio (II) (Calvachi, 2015; National Association of Testing Authorities, 2013).

Los datos experimentales proporcionaron gráficos con valores de absorbancia superpuestos entre sí, manteniendo una relación lineal entre la concentración del compuesto de coordinación y el valor de la absorbancia, comprobando la relación lineal dependiente positiva, ver gráfica 7.



Gráfica 7. Curvas de calibración efecto matriz

A partir de los datos obtenidos en el anexo 15, se realizaron las respectivas curvas de calibración para cada día de análisis mostradas en la anterior gráfica.

La relación del valor de la pendiente de la curva de calibración para efecto matriz con el valor de la pendiente para las disoluciones estándar de mercurio (II), permitió calcular el coeficiente R, el cual no fue significativamente diferente de uno, ver tabla 17, por lo tanto, el efecto de la matriz es nulo sobre el análisis de absorbancia para el compuesto de coordinación. Además, el valor de t calculado para cada día de análisis es menor a 2, indicando que las dos pendientes son comparables y que no existe evidencia de efecto matriz sobre el análisis de mercurio (II) en las muestras acuosas analizadas (Calvachi, 2015; González & Herrador, 2007).

Para ello, se emplea las siguientes ecuaciones:

$$R = \frac{b_{matriz}}{b_{lineal}} \quad \text{Ecuación 30}$$

$$Sr = \sqrt{\left(\frac{Sb_{matriz}^2}{b_{lineal}^2}\right) + \left(\frac{b_{matriz}^2 * Sb_{lineal}^2}{b_{lineal}^2}\right)} \quad \text{Ecuación 31}$$

$$tcal = \frac{|R-1|}{Sr} \quad \text{Ecuación 32}$$

Donde b es el valor de la pendiente y Sb es la desviación estándar de la pendiente de la recta de calibración obtenida para cada muestra a evaluar (muestra de café).

Tabla 17. Efecto matriz en la determinación de $[Hg(DTZ)_2]$

<i>Criterio</i>	<i>1° día de análisis</i>	<i>2° día de análisis</i>	<i>3° día de análisis</i>
b matriz	0,261	0,260	0,258
S_b matriz	0,001	0,002	0,001
b lineal		0,260	
S_b lineal		0,001	
R	1,003	1,002	0,994
Sr	0,002	0,007	0,004
t cal	1,265	0,209	1,533

Fuente: Los autores

8.1.4.1.5 Precisión

La precisión del método analítico se evaluó estimando la repetibilidad y reproducibilidad entre analistas. Los ensayos de repetibilidad se realizaron en muestras fortificadas con muestra real (disolución estándar de mercurio (II) en matriz de café) y muestra de disolución estándar de mercurio (II) (agua tipo II) a diferentes niveles de concentración (bajo, medio y alto). Este proceso se aplica con el fin de obtener confianza experimental del método (ver tabla 18).

Tabla 18. Datos para la determinación de precisión en condiciones de repetibilidad

<i>Ejecución</i>	<i>Disolución estándar de Hg(II)</i>			<i>Disolución matriz de café</i>		
	0,3 (mgL ⁻¹)	1,3 (mgL ⁻¹)	2,3 (mgL ⁻¹)	0,3 (mgL ⁻¹)	1,3 (mgL ⁻¹)	2,3 (mgL ⁻¹)
1	0,30	1,29	2,27	0,29	1,28	2,26
2	0,31	1,28	2,26	0,30	1,29	2,26
3	0,31	1,27	2,25	0,30	1,27	2,24
4	0,31	1,28	2,23	0,29	1,28	2,24
5	0,32	1,29	2,26	0,30	1,28	2,25
6	0,32	1,29	2,27	0,30	1,28	2,24
7	0,31	1,29	2,26	0,30	1,27	2,27

Fuente: Los autores

El criterio de aceptabilidad para la precisión en términos de la repetibilidad se realizó empleando el coeficiente de variación de Horwitz y el parámetro de HorRat. Según Horwitz la magnitud de las dispersiones obtenidas en un ejercicio de inter comparación está relacionada con el nivel de concentración del analito (AOAC, 2016; Calvachi, 2015; Duffau et al., 2010; National Association of Testing Authorities, 2013).

$$CV_H = 2^{(1-0,5\log C)}$$

Ecuación 33

$$CV_H = 2 * C^{-0,15}$$

Ecuación 34

Este coeficiente de variación (CV_H) esta expresado como potencia de 2 y la concentración media del analito expresado como potencia de 10 (ver ecuaciones 33 y 34), de esta forma se calcula el valor teórico donde el valor de la concentración (C) se expresa en fracción de masa.

El proceso para realizar la conversión de cualquier concentración a fracción de masa es iniciar cambiando la concentración inicial a porcentaje en masa (% m/m) y dividir este valor entre 100.

En la tabla 19, se presentan los valores estadísticos descriptivos para determinar los criterios de aceptación de repetibilidad del método.

Tabla 19. Estadística descriptiva para la determinación de repetibilidad

<i>Parámetro estadístico</i>	<i>Disoluciones estándar</i>			<i>Disoluciones matriz de café</i>		
	0,3 (mgL ⁻¹)	1,3 (mgL ⁻¹)	2,3 (mgL ⁻¹)	0,3 (mgL ⁻¹)	1,3 (mgL ⁻¹)	2,3 (mgL ⁻¹)
Desviación Estándar	0,01	0,01	0,02	0,004	0,01	0,01
Media	0,31	1,28	2,28	0,30	1,28	2,25
%DER	2,12	0,77	0,67	1,47	0,42	0,49
Fracción en masa	3,12E-07	1,28E-06	2,26E-06	2,968E-07	1,278E-06	2,250E-06
DER_H	19,06	15,41	14,16	19,21	15,42	14,16
HorRat	0,11	0,05	0,05	0,08	0,03	0,03

Fuente: Los autores

El valor de la desviación estándar relativa (% DER), también llamado coeficiente de variación (% CV) es menor a la desviación estándar relativa para análisis de aguas (<3,7 %), de esta forma se establece que los resultados obtenidos son considerablemente repetibles (AOAC, 2016), indicando que el método aplicado entrega resultados repetibles al intervalo de concentración evaluada. De igual manera, los valores de HorRat obtenidos son menores a 0,3, indicando promedios no declarados o excelente formación y experiencia (Horwitz & Albert, 2006).

El valor de HorRat se obtiene una vez se ha calculado el valor teórico predicho por Horwitz (DER_H) y el valor de la desviación estándar relativa (% DER) (ver ecuación 35),

$$\text{HoRat} = \frac{\% \text{ DER}}{\text{DER}_H} \quad \text{Ecuación 35}$$

Lo anterior indica que existe una baja dispersión de los resultados con respecto al valor medio de las medidas, implicando que los resultados obtenidos no se deben a errores sistemáticos e indicando que el método aplicado entrega resultados analíticos repetibles.

Una vez se corroboró que se obtienen resultados similares en la evaluación de repetibilidad utilizando disoluciones estándar o disoluciones preparadas a partir de muestras

reales, se evaluó la reproducibilidad intermedia obteniendo los siguientes resultados por un analista diferente:

Tabla 20. Datos para la determinación de precisión en condiciones de reproducibilidad intermedia

Ejecución	Disolución estándar de Hg(II)			Disolución matriz de café		
	0,3 (mgL ⁻¹)	1,3 (mgL ⁻¹)	2,3 (mgL ⁻¹)	0,3 (mgL ⁻¹)	1,3 (mgL ⁻¹)	2,3 (mgL ⁻¹)
1	0,27	1,27	2,26	0,30	1,26	2,21
2	0,27	1,26	2,25	0,29	1,26	2,20
3	0,28	1,27	2,24	0,30	1,27	2,20
4	0,27	1,26	2,25	0,29	1,26	2,22
5	0,27	1,27	2,24	0,29	1,26	2,20
6	0,29	1,26	2,24	0,28	1,26	2,22
7	0,27	1,26	2,25	0,30	1,25	2,24

Fuente: Los autores

Los datos presentados en la tabla 20 se comparan con la tabla 18, permitiendo evaluar el efecto de reproducibilidad, a partir del análisis de varianza de un factor y estableciendo como hipótesis nula que todas las muestras se extraen de una población con media μ y varianza S^2 que no difieren significativamente.

En este caso se emplea el método para separar y estimar dos fuentes de variación al realizar un estudio de reproducibilidad por cada nivel de concentración. Las fuentes de variación corresponden al error puramente aleatorio, es decir, error de replicación, debido al cambio de analista.

En la evaluación de la reproducibilidad intermedia se observa que el valor de F calculado es menor que el F crítico (tabla 21), de esta manera se acepta la hipótesis nula determinando que los valores establecidos por los analistas no difieren significativamente, es decir que el hecho de variar un analista en el método no introduce un error significativo en comparación al error aleatorio debido al proceso de repetibilidad del análisis. Por lo tanto, los resultados son reproducibles y se consideran precisos.

Tabla 21. ANOVA para la reproducibilidad intermedia

<i>Disoluciones estándar</i>						
Origen de las variaciones	SC	GL	CM	F calculado	F crítico	P (0,05)
Entre grupos (Varianza debida al factor analista)	0,01	1,00	0,01	0,01	0,93	4,08
Dentro de los grupos (Varianza debida a errores aleatorios)	26,86	40,00	0,67			
Total	26,86	41,00				
<i>Disoluciones matriz de café</i>						
Origen de las variaciones	SC	GL	CM	F calculado	F crítico	P (0,05)
Entre grupos (Varianza debida al factor analista)	0,004	1,000	0,004	0,007	0,936	4,085
Dentro de los grupos (Varianza debida a errores aleatorios)	26,264	40,000	0,657			
Total	26,269	41,000				

Fuente: Los autores

8.1.4.1.6 Exactitud

El parámetro de exactitud se determinó a partir de los resultados presentados en el anexo 16 y 17, se calculó la media de la concentración para las 9 medidas realizadas y a partir de ellos se obtuvieron los valores presentados en la tabla 22.

Tabla 22. Análisis de Exactitud para la determinación de Hg (II)

<i>Disolución</i> (mg/L)	<i>UV-VIS</i>	<i>EAA-VF</i>	<i>Recuperación</i> %
Hg (II)	9,50	9,1	104,33
Hg (II) en matriz de café	6,08	5,9	102,62

Fuente: Los autores

Los valores obtenidos se calcularon aplicando la ecuación 36.

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{C_e - C_o}{C_a} * 100 \quad \text{Ecuación 36}$$

Donde C_e es la concentración de analito; C_o es la concentración de analito medida en la muestra sin adicionar Hg (II) y C_a es la concentración de analito analizado por EAA-VF (Laboratorio CROM-MASS de la universidad industrial de Santander).

Como se puede observar en la anterior tabla, los valores de recuperación obtenidos se encuentran dentro del criterio de aceptación (80 y 110 %) establecido para este parámetro, lo anterior permite concluir que el método presenta un sesgo bajo en los resultados obtenidos (AOAC, 2016; Calvachi, 2015).

8.2 Evaluación de los principales factores asociados (pH, temperatura, concentración del metal y tiempo de contacto) al proceso de adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido

8.2.1 Superficie de respuesta para el proceso de bioadsorción

El ANOVA de primer orden se muestra en la tabla 23. En este caso, se encontró que los factores A, B, C y D e interacciones AB, AC y BC influyen significativamente en la variabilidad de respuesta del método, dado que su p-valor es menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. De igual manera, se puede inferir que las interacciones AD, BD y CD no influyen en el proceso y por lo tanto no son importantes para posteriores análisis.

Tabla 23. ANOVA para concentración final de mercurio (II)

<i>Parámetro</i>	<i>SC</i>	<i>GL</i>	<i>CM</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A	1952,29	1	1952,29	113,83	0,0000
B	36037,8	1	36037,8	2101,23	0,0000
C	1485,04	1	1485,04	86,59	0,0000
D	2487,64	1	2487,64	145,05	0,0000
AB	670,02	1	670,02	39,07	0,0002
AC	208,333	1	208,333	12,15	0,0083
AD	22,7696	1	22,7696	1,33	0,2825
BC	575,34	1	575,34	33,55	0,0004
BD	0,391563	1	0,391563	0,02	0,8836
CD	2,19707	1	2,19707	0,13	0,7297
Falta de ajuste	3192,18	6	532,03	31,02	0,0000
Error puro	137,206	8	17,1508		
Total correlación	46771,2	24			

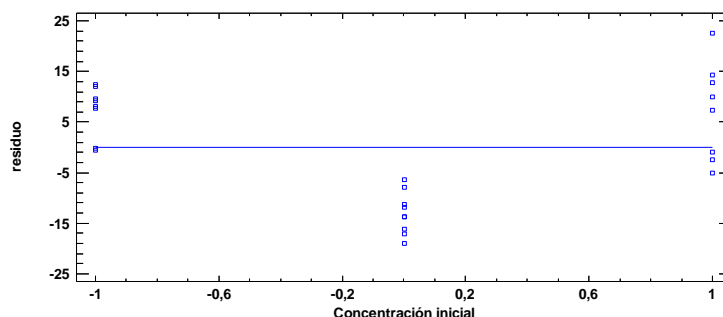
Fuente: Los autores

En el anexo 21 se pueden observar la concentración final de mercurio (II) después del proceso de adsorción de cada ejecución para un posterior análisis de varianza.

Para el diseño factorial corrido, el R^2 es igual a 92,88 % y el R^2 ajustado es 87,80 %. El estadístico R^2 ajustado presenta un valor mayor a 70% indicando que los factores evaluados influyen en gran medida en la variable dependiente.

Dado que el valor-P para la falta de ajuste en la tabla ANOVA es menor que 0,05, existe una falta de ajuste estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95,0%, esto significa que el modelo así ajustado presenta un fuerte indicio de curvatura.

Este indicio de curvatura se comprueba observando la gráfica de residuos contra los niveles de los factores (gráfica 8 y anexos 22,24), donde se aprecia que los residuos correspondientes a las observaciones en el centro del experimento toman valores menores con respecto a los residuos en los extremos, lo cual es un indicativo de la presencia de curvatura en cada factor (Gutiérrez Pulido & de la Vara Salazar, 2008).



Gráfica 8. Residuos para concentración final

Considerando la posible curvatura de los factores, se planteó realizar un diseño de segundo orden. En la tabla 24, se presenta la concentración final de mercurio (II) observada y predicha después del proceso de adsorción de cada ejecución.

Tabla 24. Matriz experimental para la superficie de respuesta

<i>Ejecución</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>Observado C_f</i>	<i>Predicho C_f</i>
1	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	63,759	67,0772
2	0,0	0,0	0,0	0,0	56,636	59,7304
3	0,0	0,0	2,0	0,0	60,872	64,9708
4	2,0	0,0	0,0	0,0	24,399	36,368
5	0,0	-2,0	0,0	0,0	0,871	-6,08987
6	-1,0	1,0	1,0	-1,0	145,873	141,869
7	-1,0	1,0	1,0	1,0	102,95	101,593
8	0,0	2,0	0,0	0,0	152,66	161,986
9	-1,0	-1,0	-1,0	1,0	22,313	24,6932
10	1,0	-1,0	-1,0	1,0	17,116	18,9364
11	0,0	0,0	0,0	0,0	60,807	59,7304
12	0,0	0,0	0,0	0,0	58,946	59,7304
13	-1,0	-1,0	1,0	-1,0	43,774	50,386
14	1,0	1,0	-1,0	1,0	102,322	95,529
15	0,0	0,0	-2,0	0,0	94,54	92,806
16	1,0	1,0	-1,0	-1,0	138,954	132,516
17	1,0	-1,0	1,0	1,0	21,615	18,1612
18	0,0	0,0	0,0	0,0	66,391	59,7304
19	1,0	1,0	1,0	1,0	89,887	84,385
20	-1,0	-1,0	1,0	1,0	18,847	23,1017
21	1,0	-1,0	-1,0	-1,0	41,755	42,9312
22	0,0	0,0	0,0	0,0	53,812	59,7304
23	0,0	0,0	0,0	0,0	58,946	59,7304

24	0,0	0,0	0,0	0,0	64,85	59,7304
25	-2,0	0,0	0,0	0,0	87,326	77,7218
26	0,0	0,0	0,0	0,0	55,673	59,7304
27	0,0	0,0	0,0	2,0	56,271	58,2305
28	1,0	-1,0	1,0	-1,0	31,607	27,0562
29	0,0	0,0	0,0	-2,0	122,096	122,501
30	-1,0	1,0	-1,0	-1,0	165,656	168,929
31	1,0	1,0	1,0	-1,0	108,833	106,272
32	0,0	0,0	0,0	0,0	61,513	59,7304
33	-1,0	1,0	-1,0	1,0	111,186	113,553

Fuente: Los autores

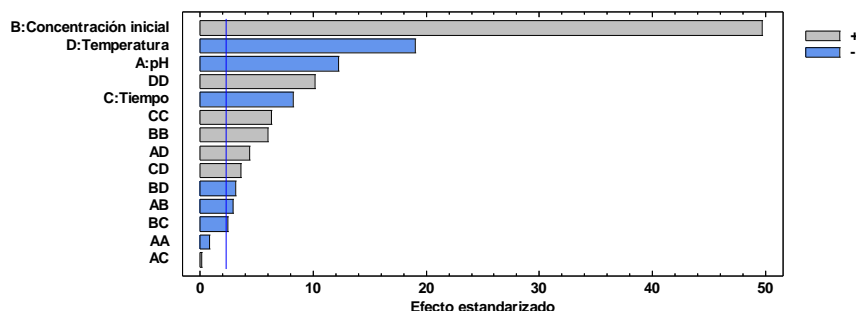
El ANOVA de segundo orden se muestra en la tabla 25, a partir de esta, se encontró que los factores A, B, C y D e interacciones AD, AB, BB, BC, BD, CC, DD y CD influyen significativamente en la variabilidad de respuesta del método con un nivel de confianza del 95,0%. De igual manera, se puede inferir que las interacciones AA y AC, no influyen en el proceso y por lo tanto no se tendrán en cuenta en el análisis.

Tabla 25. ANOVA para concentración final mercurio (II)

<i>Fuente</i>	<i>SC</i>	<i>GL</i>	<i>CM</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A	2565,21	1	2565,21	149,57	0,0000
B	42374,1	1	42374,1	2470,67	0,0000
C	1162,19	1	1162,19	67,76	0,0000
D	6196,11	1	6196,11	361,27	0,0000
AA	13,6654	1	13,6654	0,80	0,3981
AB	150,485	1	150,485	8,77	0,0181
AC	0,666264	1	0,666264	0,04	0,8487
AD	338,165	1	338,165	19,72	0,0022
BB	628,815	1	628,815	36,66	0,0003
BC	107,511	1	107,511	6,27	0,0367
BD	168,786	1	168,786	9,84	0,0139
CC	695,418	1	695,418	40,55	0,0002
CD	228,002	1	228,002	13,29	0,0065
DD	1778,27	1	1778,27	103,68	0,0000
Falta de ajuste	669,18	10	66,918	3,90	0,0329
Error total	137,206	8	17,1508		
Total (corr.)	56998,9	32			

Fuente: Los autores

Para complementar los resultados de la tabla de ANOVA se muestra el diagrama de Pareto (gráfica 9), en donde se observa consecutivamente los factores de mayor a menor significancia, las columnas que sobrepasan la línea vertical son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

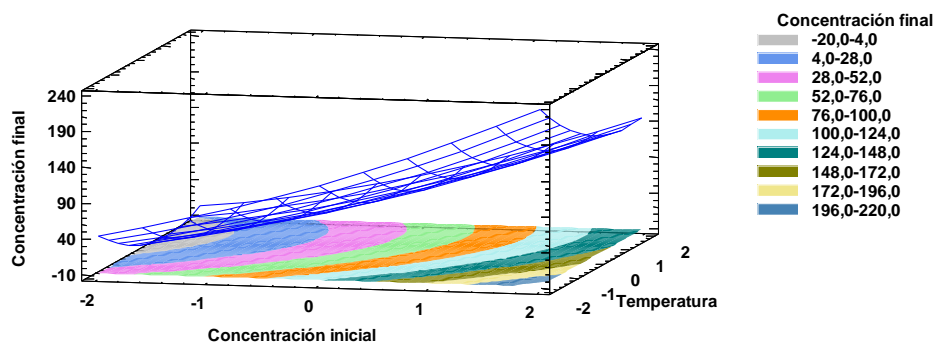


Gráfica 9. Diagrama de Pareto para concentración final

Para el diseño factorial corrido, el R^2 es igual a 98,56 % y el R^2 ajustado es 97,70 %. El estadístico R^2 ajustado presenta un valor mayor a 70% indicando que los factores estudiados (pH, concentración inicial, tiempo y temperatura), explican un alto porcentaje de variabilidad en la concentración final.

A partir de los anexos 25 y 26, se verificó que el diseño central compuesto cumple adecuadamente con el supuesto de varianza constante, ya que todos los puntos caen de una forma aleatoria sobre la banda horizontal y no siguen ningún patrón de distribución. Por otra parte, se cumple con el supuesto de normalidad, debido a que los residuos se ajustan a la línea recta en la gráfica de probabilidad normal.

8.2.1.1 Efecto concentración del adsorbato



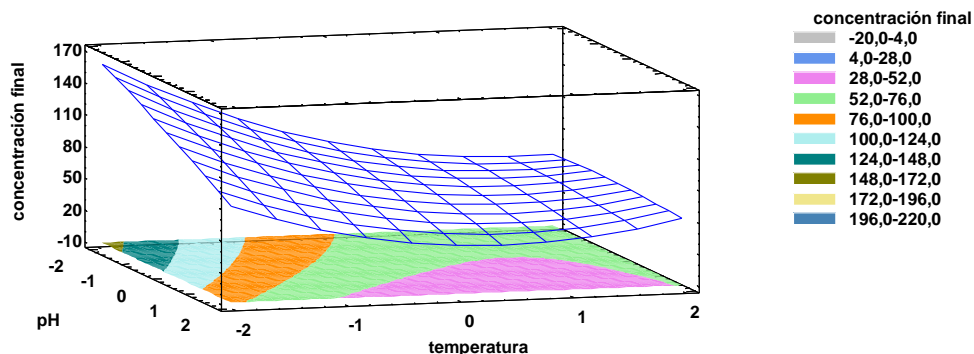
Gráfica 10. Superficie de respuesta para la interacción concentración inicial vs temperatura.

En la gráfica 10 y los anexos 27 y 28, se presenta la superficie de respuesta para la concentración final de mercurio (II). A partir de estas, se puede observar que la adsorción se ve afectada por la concentración inicial del metal ya que a menor concentración inicial se presenta mayor capacidad de adsorción por parte del biomaterial debido a que, a bajas concentraciones de iones, la relación de sitios activos de la superficie para los iones metálicos en la disolución es alta y por lo tanto todos los iones metálicos pueden interactuar con el adsorbente y ser removidos de la disolución (Amarasinghe & Williams, 2007; Kamel, 2013; Oliveira et al., 2008; YALÇINKAYA et al., 2002). El porcentaje de eliminación de los iones metálicos puede incrementarse si la dosis de adsorbente se

incrementa (Mondal et al., 2013), sin embargo hay que tener en cuenta que la concentración inicial del adsorbato no debe ser superior al valor óptimo (77,98 mg/L) para las condiciones evaluadas en este estudio, ya que se debe evitar la saturación del bioadsorbente (Aslam et al., 2013; Rahbar et al., 2014; Zabihi et al., 2009; Zabihi, Ahmadpour, & Asl, 2011).

8.2.1.2 Efecto pH

Por otro lado, la remoción de mercurio (II) muestra una dependencia con respecto al pH de análisis como se aprecia en la gráfica 11 y el anexo 27.



Gráfica 11. Superficie de respuesta para la interacción pH vs temperatura

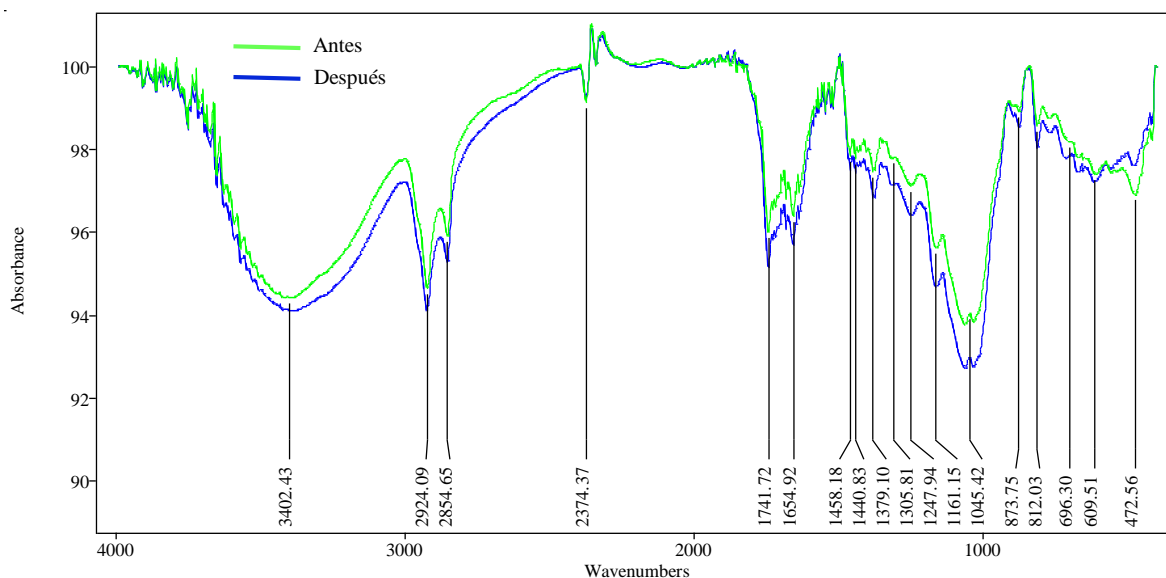
De acuerdo a la gráfica 11, se puede afirmar que a temperaturas altas y concentraciones iniciales bajas de mercurio (II), la variación en la concentración final no es significativa en el rango de pH evaluado (Utomo & Hunter, 2006). Sin embargo, el valor óptimo de pH es 7,00 para una temperatura y concentración inicial cercanas a los puntos centrales del diseño.

El valor del pH de la disolución es un parámetro importante para los experimentos de adsorción (Kamel, 2013). El efecto de la variación de los valores de pH en la adsorción del ion metálico cumple una relación lineal, a mayor pH hay mayor remoción debido a una rápida interacción entre el ion de mercurio (II) y los sitios activos de la superficie externa (Babel & Kurniawan, 2003), ya que a valores de pH mayores a 5, la disponibilidad de sitios activos del biomaterial aumenta, debido a la desprotonación de grupos carboxilo (aminoácidos proteicos, ácido clorogénico, quinolínico, cítrico, málico y cafeico) susceptible de coordinación con iones metálicos en disolución (Benavente, Sjören, & Martínez, 2007; Bhattacharyya, Dutta, De, Ray, & Basu, 2010; G. Z. Kyzas et al., 2014; X. Wang et al., 2013). De igual manera, cuando el pH aumenta la presencia de grupos hidroxilos en disolución conducen a la formación de $[\text{Hg}(\text{OH})^+]$ en el medio y la superficie protonada del adsorbente es mínima, lo que lleva a la mejora de adsorción de iones de Hg^{2+} (Meena, Mishra, Kumar, Rajagopal, & Nagar, 2004). Esta hipótesis está apoyada por los resultados obtenidos en el presente estudio, debido a la cantidad de mercurio (II) adsorbida a pH superiores.

Al aumentar el pH las especies iónicas de mercurio presentes en disolución (HgCl_2 , $(\text{HgCl})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})^+$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ y HgOHCl) pueden ser retenidas en el adsorbente por quimisorción, en superficie se forman compuestos de coordinación con el ion metálico esto

debido a los grupos funcionales presentes (OH, CO, NH, NH₂, COH, CSC, SH) (Meena et al., 2004).

Para la determinación de los grupos funcionales responsables en la remoción metálica, se realizó un análisis de FTIR del residuo de café antes y después del proceso de adsorción, como se muestra en la gráfica 12. Estos análisis se realizaron en el laboratorio del grupo de investigación en materiales funcionales y catálisis de la Universidad de Nariño, con un equipo Tracer-100 Shimadzu.



Gráfica 12. Espectro FTIR del residuo de café molido antes y después del proceso de adsorción

Las señales del espectro FTIR son asignadas debido a la vibración de tensión y deformación por grupos funcionales (alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, aminas primarias y secundarias, metilos, metilenos, ester, tioles, sulfuros y halogenados) presentes en estructuras moleculares en el biomaterial (pectina, hemicelulosa, celulosa, lignina, lípidos, ácido clorogénico, ácido quinolínico, ácido málico, ácido cítrico, cafeína, ácido caféico, derivados de xantinas y aminoácidos) (ver tabla 26) (Anastopoulos, Karamesouti, Mitropoulos, & Kyzas, 2016; Azouaou et al., 2010; Berhe, Ayele, Tadesse, & Mulu, 2015; Boonamnuayvitaya, Chaiya, Tanthapanichakoon, & Jarudilokkul, 2004; Buntić, Pavlović, Antonović, Šiler-Marinković, & Dimitrijević-Branković, 2016; Capek, Matulová, Navarini, & Suggi-Liverani, 2013; Chou et al., 2012; Lafi & Hafiane, 2016; Li, Strezov, & Kan, 2014; Mussatto, Machado, Martins, & Teixeira, 2011; M. Paradkar & Irudayaraj, 2002; D Pujol et al., 2013; Topala & Tataru, 2015; Wu, Kuo, & Guan, 2016)

Tabla 26. Características espectrales del FTIR para residuo de café molido

Frecuencia (cm⁻¹)	Grupo funcional	Molécula responsable
3402,43	Tensión OH	alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos
3402,43	Tensión NH,NH ₂	Aminas secundarias
2924,09 y 2854,65	Tensión asimétrica y simétrica de enlaces CH	Metil y metilenos
1741,72	Tensión C=O	Ácidos carboxílicos
1680,00-658,78	Tensión C=C y deformación NH	Ácido caféico, ácido clorogénico, derivados de xantinas, ácido quinolínico y cafeína
1458,18	Deformación C-H	Metil
1247,94	Tensión asimétrica ROCOR	Ácido clorogénico
1379,10	Deformación COH	Ácidos carboxílicos
1062,78-031,92	Deformación NH ₂	Aminas primarias
873,75-472,56	SH, CSC y halógenos	Halógenos y sulfuros

Fuente: Los autores

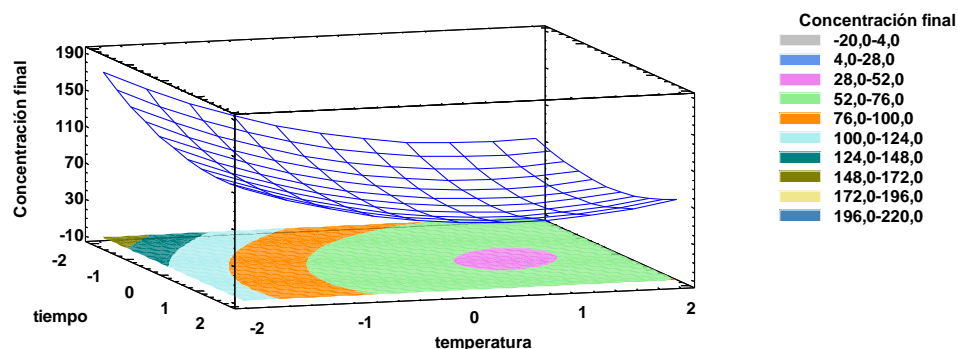
El espectro del biomaterial después del proceso de adsorción presentó un cambio de intensidad de los picos con respecto al espectro del biomaterial antes del proceso de remoción de mercurio (II). Los espectros de FTIR para la muestra de café molido antes y después del proceso de adsorción proporcionaron un análisis cualitativo sobre el nivel de afinidad del metal con los grupos funcionales del biomaterial (Aslam et al., 2013; Azouaou et al., 2010; Berhe et al., 2015; Boonamnuyvitaya et al., 2004; Chou et al., 2012; Hassan, 2016; G. Z. Kyzas et al., 2014).

8.2.1.3 *Efecto Tiempo*

En los estudios de bioadsorción se hace necesario conocer el tiempo de equilibrio entre el soluto y el material, para conocer el punto de saturación del biomaterial.

En la gráfica 13 y el anexo 28, se puede observar la interacción de la concentración inicial con respecto al tiempo, a partir de estas se puede deducir que la cantidad de mercurio (II) se adsorbió en mayor porcentaje en la etapa inicial del proceso entre 0 y 90 min y luego tiene una mejora gradual para alcanzar el equilibrio a aproximadamente 190 min. Esto se puede afirmar con el punto óptimo alcanzado por la interacción de la temperatura y el tiempo mostrado en la gráfica 13; además, se observa que después de 190 min el proceso de adsorción de mercurio (II) es constante lo cual es consistente con estudios previos realizados con otros metales (Amarasinghe & Williams, 2007; Aslam et al., 2013; Benavente et al., 2007; Demirbas, 2008; Kamel, 2013; Kong et al., 2014; G. Z. Kyzas, 2012; G. Z. Kyzas et al., 2014; Mondal et al., 2013; Oliveira et al., 2008; Sari & Tuzen, 2009).

El grado de variación en la adsorción puede deberse al hecho de que inicialmente todos los sitios activos de la superficie del adsorbente estaban vacíos y el gradiente de concentración de iones del metal era relativamente alta (Dawlet et al., 2013; Kamel, 2013; Mondal et al., 2013; YALÇINKAYA et al., 2002; Zabihi et al., 2009).



Gráfica 13. Superficie de respuesta para la interacción tiempo vs temperatura

En consecuencia, la adsorción de iones disminuye significativamente al aumentar el tiempo de contacto, ya que los sitios activos de la superficie se ven reducidos, generándose estabilidad cinética en la interfase metal adsorbente (Benavente et al., 2007; Kamel, 2013). De esta forma, la adsorción rápida de iones metálicos es uno de los parámetros que se puede tener en cuenta para la aplicación a gran escala en plantas de tratamiento de aguas residuales donde se requiere de tecnologías que demanden un menor tiempo disminuyendo los costos de operación y aumentando la cantidad de aguas tratadas, constituyéndose en una tecnología más eficiente con respecto a las tecnologías convencionales.

8.2.1.4 Efecto temperatura

En el presente estudio se encontró que, dentro del rango de temperatura evaluado, la capacidad de adsorción de mercurio (II) aumenta ligeramente con el aumento de la temperatura (ver gráficas 10,12 y13), esto se debe a que la difusividad del biomaterial y la afinidad de las especies en disolución aumenta (Bhattacharyya et al., 2010; G. Z. Kyzas et al., 2014; Surchi, 2011), por lo tanto el proceso de adsorción es de naturaleza endotérmico e implica interacciones iónicas, revelando así, que es un proceso de quimisorción (Azouaou et al., 2010; Mondal et al., 2013).

Por otra parte, la adsorción de mercurio (II) se produce por el desalojamiento de la molécula iónica en la interfase líquido-sólido, ya que al incrementar la temperatura se mejora la interacción entre la superficie del disolvente y la superficie sólida, debido al aumento de la aleatoriedad de la interfase, produciéndose un efecto de ampliación del espacio de las monocapas del biomaterial, facilitando la penetración de los iones de mercurio (II) en la estructura interna y por ende mejorando el proceso de adsorción (Bhattacharyya et al., 2010; S. K. Das, Das, & Guha, 2007; Jafari & Cheraghi, 2014; G. Z. Kyzas et al., 2014; Mondal et al., 2013; Zabihi et al., 2009).

8.2.1.5 Puntos óptimos del diseño experimental

Para el diseño de superficie central compuesto, el modelo de regresión ajustado que describe el comportamiento de la concentración final sobre cualquier punto está dado por:

$$C_f = 59,1651 - 10,3385A + 42,0189B - 6,95879C - 16,0677D - 3,06681AB + 4,59731AD + 4,58969BB - 2,59219BC - 3,24794BD + 4,82482CC + 3,77494CD + 7,69419DD$$

Ecuación 37

A partir del modelo representado por la ecuación 37, se determinó un punto mínimo óptimo de operación para aumentar la capacidad de adsorción del residuo de café molido expresada en la concentración final de mercurio (II). Para lograr la concentración final de $3,08 \text{ mgL}^{-1}$ se debe mantener la disolución en las condiciones óptimas presentadas en la tabla 27.

Tabla 27. Condiciones óptimas para la remoción de mercurio (II) por residuo de café

<i>Factor</i>	<i>Valor codificado</i>	<i>Valor real</i>
A	1,99	7,00
B	-1,12	77,98 mgL^{-1}
C	0,37	192,41 min
D	0,07	33,04 °C

Fuente: Los autores

8.3 Cinética e isotermas de adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido

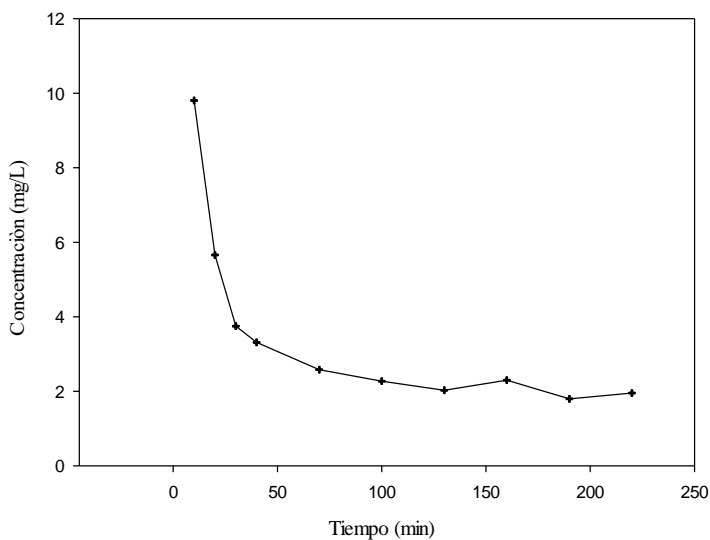
Los resultados de los experimentos de adsorción para cinética se presentan en los anexos 29,33, estos datos permiten observar que la adsorción en café molido presenta el mismo comportamiento en los tres ensayos realizados, por lo tanto, los análisis posteriores del comportamiento cinético, se realizaron a partir de la media de los datos obtenidos (tabla 28).

Tabla 28. Datos cinética de adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido

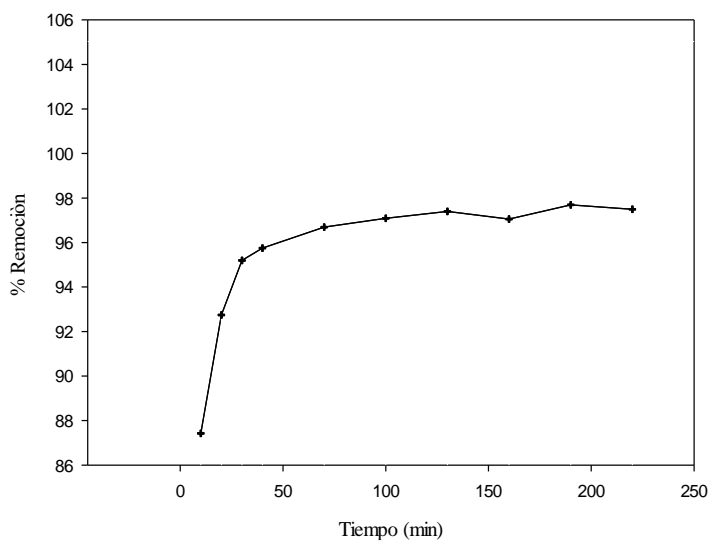
<i>Tiempo (min)</i>	<i>C (mgL^{-1})</i>	<i>Remoción %</i>
0	78,84	0
10	9,81	87
20	5,66	93
30	3,75	95
40	3,31	96
70	2,58	97
100	2,27	97
130	2,03	97
160	2,30	97
190	1,80	98
220	1,95	98

Fuente: Los autores

Los resultados presentados en las gráficas 14 y 15, muestran que la velocidad de eliminación de mercurio (II) fue extremadamente rápida en los primeros 10 minutos, lo que sugiere una rápida difusión externa y adsorción superficial (G. Z. Kyzas, 2012). A partir de los 20 minutos el porcentaje de remoción disminuyó, presentando un equilibrio gradual. Después de los 100 minutos se alcanzó el equilibrio de adsorción.



Gráfica 14. Efecto del tiempo de contacto en la remoción de mercurio (II) por residuo de café molido (concentración metal $78,84 \text{ mgL}^{-1}$, dosis biomaterial 4 gL^{-1} , temperatura 33°C , 375 rpm y pH 7)



Gráfica 15. Porcentaje de remoción de mercurio (II) por residuo de café molido (concentración metal $78,84 \text{ mgL}^{-1}$, dosis biomaterial 4 gL^{-1} , temperatura 33°C , 375 rpm y pH 7)

Como puede verse, la remoción de metales ocurrió en dos fases. La primera fase implica una rápida adsorción de metal, seguida por una fase relativamente lenta hasta alcanzar el equilibrio (Benavente et al., 2007). La eliminación rápida de mercurio (II), probablemente se debió a la abundante disponibilidad de sitios activos en el biomaterial, esto podría atribuirse a las condiciones más favorables de pH, que como se había mencionado, proporcionan mayor favorabilidad de interacciones electrostáticas entre el material y el ion metálico (G. Z. Kyzas, 2012), por lo tanto, después del periodo de 20 a 100 minutos la baja disponibilidad de sitios activos explica que la adsorción se vea disminuida (Benavente et al., 2007; Demirbas, 2008; G. Z. Kyzas, 2012; G. Z. Kyzas et al., 2014; Oliveira et al., 2008).

8.3.1 Cinética de primer y segundo orden

Con el fin de investigar la tasa de adsorción del metal los datos cinéticos obtenidos se analizaron utilizando dos modelos cinéticos (primer y segundo orden) para probar los datos experimentales y verificar el mecanismo cinético de adsorción (Rahbar et al., 2014).

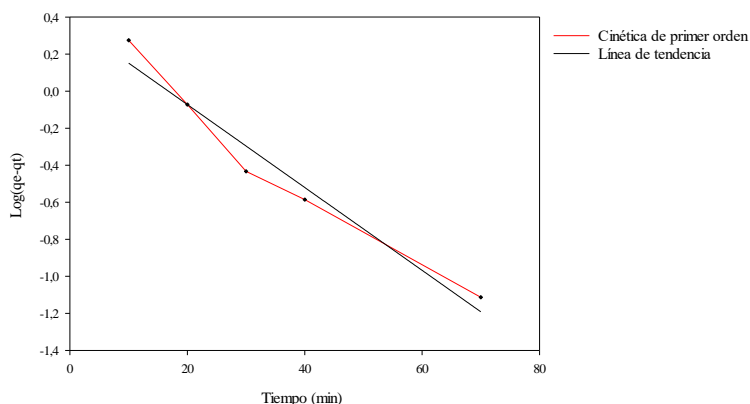
Para la mayoría de los estudios, la ecuación de primer orden de Lagergren no describe el comportamiento lineal en todo el rango de tiempo de contacto y por ello generalmente es aplicable hasta el tiempo de equilibrio (Khoramzadeh et al., 2013), que para este estudio se encuentra después de los 70 minutos del proceso de adsorción, el modelo cinético de primer orden sigue el comportamiento que se describe en la gráfica 16 y los valores de q_e , q_t y $\log(q_e - q_t)$ se presentan en la tabla 29.

Tabla 29. Datos de los modelos cinéticos de adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido

<i>Tiempo (min)</i>	<i>C_f (mL⁻¹)</i>	<i>q_t (mgg⁻¹)</i>	<i>Log(q_e-q_t)</i>	<i>t/q_t (minmg⁻¹)</i>
0	78,84	0,00	1,28	*
10	9,81	17,30	0,28	0,58
20	5,66	18,30	-0,07	1,09
30	3,75	18,77	-0,43	1,60
40	3,31	18,88	-0,59	2,12
70	2,58	19,07	-1,11	3,67
100	2,27	19,14	*	5,22
130	2,03	19,20	*	6,77
160	2,30	19,14	-2,19	8,36
190	1,80	19,26	*	9,86
220	1,95	19,22	*	11,45

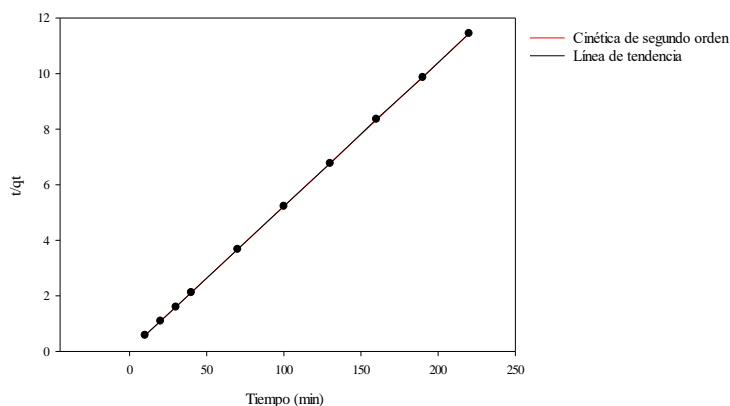
* Dato indeterminado; $q_e = 19,14$ mg/g

Fuente: Los autores



Gráfica 16. Cinética de primer orden (concentración metal $78,84 \text{ mgL}^{-1}$, dosis biomaterial 4 gL^{-1} , temperatura $33 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 375 rpm y pH 7)

La ecuación de segundo orden es aplicable en todo el rango de tiempo de contacto y predice el comportamiento para todo el proceso de adsorción (Khoramzadeh et al., 2013). En la gráfica 17, se presenta el comportamiento cinético de segundo orden para la remoción de mercurio (II) en residuo de café molido.



Gráfica 17. Cinética de segundo orden (concentración metal $78,84 \text{ mgL}^{-1}$, dosis biomaterial 4 gL^{-1} , temperatura $33 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 375 rpm y pH 7)

Los datos experimentales de la dinámica de la adsorción arrojan unos coeficientes de correlación de 0,960 y 1,000 para el modelo de primer y segundo orden respectivamente (tabla 30). Los valores bajos del coeficiente de correlación obtenidos para el modelo de primer orden indican que la adsorción no ocurre exclusivamente en un sitio por ion (Oliveira et al., 2008; Rahbar et al., 2014). De acuerdo a los resultados obtenidos el proceso de adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido se ajusta mejor al modelo de segundo orden, ya que el coeficiente de correlación es igual a uno (Aslam et al., 2013; Azouaou et al., 2010; Baek et al., 2010; Berhe et al., 2015; Buntić et al., 2016; Chou et al., 2012; Escudero, Gabaldón, Marzal, & Villaescusa, 2008; Hydari, Sharififard, Nabavinia, & reza Parvizi, 2012; Khoramzadeh et al., 2013; Lafi et al., 2014; Lafi & Hafiane, 2016; Miretzky & Cirelli, 2009; Oliveira et al., 2008; Rahbar et al., 2014; C.-H. Wu et al., 2016; Zabihi et al., 2009).

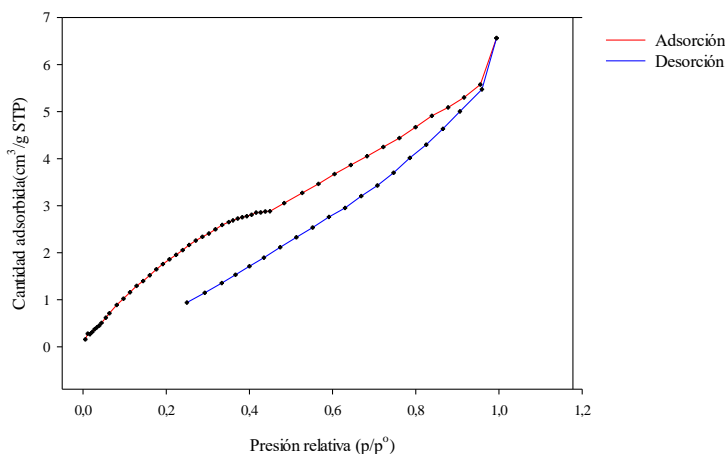
Tabla 30. Constantes cinéticas para la adsorción de mercurio (II) en residuo de café molido

Ion	C_0 (mgL ⁻¹)	Primer orden		Segundo orden		Difusión intrapartícula
		K_1	R^2	K_2	R^2	R^2
Hg(II)	78,84	0,052	0,960	0,052	1,000	0,793

Fuente: Los autores

Lo anteriormente expresado indica que se da una reacción de quimisorción a través de los diferentes grupos funcionales presentes en el bioadsorbente y la ausencia de difusión interna predominan en la etapa de control de la velocidad. Lo que implica que los iones metálicos se adhieren a la superficie adsorbente formando un enlace químico (normalmente covalente) promovido por fuerzas de valencia (Kumar & Kirthika, 2009), a través del intercambio de electrones (fuerzas covalentes) entre bioadsorbente y adsorbato (Dula et al., 2014; Oliveira et al., 2008).

Esto se confirma con los resultados del análisis de fisisorción BET, que sugieren que el mecanismo de adsorción de mercurio por residuo de café molido no es predominantemente de fisisorción, debido a que la adsorción/desorción de nitrógeno fue baja y el material presentó un área superficial pequeña (11,492 m²g⁻¹), sugiriendo mesoporosidad poco desarrollada y ausencia de microporos ya que una característica de los materiales microporosos es que presentan isothermas de adsorción/desorción de N₂ con tendencia a formar una meseta a presiones relativas bajas (Mussatto et al., 2010), lo que no se observa en el biomaterial estudiado, gráfica 18. Además, el tamaño aproximado de porosidad es 35,012 Å, indicando que el biomaterial presenta macroporosidad (Ballesteros, Teixeira, & Mussatto, 2014; Kaikake et al., 2007; Kuila & Prasad, 2013; Mussatto et al., 2010).



Gráfica 18. Adsorción/Desorción de N₂ para residuo de café molido

El área superficial específica fue medida mediante fisisorción de nitrógeno a -196 °C, empleando un analizador de superficie BET ASAP 2010 (Micrometrics Instrument), en el

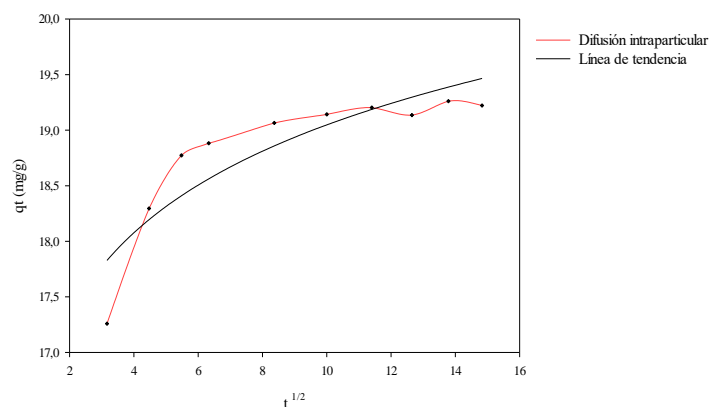
laboratorio del grupo de investigación en materiales funcionales y catálisis de la Universidad e Nariño.

Por otra parte, los iones metálicos pueden ser adsorbidos a velocidades variables por diferentes grupos funcionales presentes en la superficie en función de su afinidad con especies iónicas individuales en disolución (Meena et al., 2004), por lo tanto, cada una de ellas está adsorbida a velocidades variables en función de su afinidad y del tipo de mecanismo de unión que se está produciendo (Oliveira et al., 2008).

Los resultados obtenidos en este estudio se pueden confirmar con estudios realizados previamente para diferentes biomateriales en donde la cinética se ajusta al modelo de segundo orden: polvo de hoja de bambú (Mondal et al., 2013), cáscara de maní (Rao & Malkhede), granos de café (Azouaou et al., 2010), residuos de té fibrosos (Eroğlu, Yapici, Nuhoğlu, & Varoğlu, 2009), granos de café desengrasados (Baek et al., 2010), residuo de café activado con cloruro de zinc (Boudrahem, Aissani-Benissad, & Aït-Amar, 2009), residuos de té (Amarasinghe & Williams, 2007), residuo de café modificado con EDTA (Escudero et al., 2008), cascara de café (Oliveira et al., 2008), derivados de cáscara de nogal (Zabihi et al., 2009), bagazo de caña de azúcar (Khoramzadeh et al., 2013).

8.3.2 Estudio de difusión intrapartícula

La gráfica 19, ilustra la difusión de iones mercurio (II) dentro del biomaterial en función del tiempo y muestra que la difusión intrapartícula se produjo en dos etapas, indicando que esta no es la etapa de control de velocidad para toda la reacción, entonces la porción inicial de la gráfica explica una transferencia de masa externa, debido a que los iones se difundieron rápidamente entre las partículas al inicio del proceso de adsorción, mientras que la segunda fase se debe a la difusión intrapartícula o de poro, ya que la velocidad de transporte de partículas a través de este mecanismo fue más lento que la adsorción en el sitio de superficie del adsorbente (Hasan, Singh, Prakash, Talat, & Ho, 2008; Khambhaty et al., 2009; Surchi, 2011).



Gráfica 19. Difusión intrapartícula para la adsorción de mercurio (II) en residuo de café molido (concentración metal 78,84 mgL⁻¹, dosis biomaterial 4 gL⁻¹, temperatura 33 °C, 375 rpm y pH 7)

Basándose en estos resultados, parece que la eliminación de mercurio (II) a partir del residuo de café puede ser controlada por el proceso de quimisorción o por una combinación de proceso químico y físico en menor proporción (Surchi, 2011).

8.3.3 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción se utiliza para caracterizar las interacciones de cada molécula con el adsorbente. Esta proporciona una relación entre la concentración de las moléculas en la disolución y la cantidad de iones adsorbidos en la fase sólida cuando las dos fases están en equilibrio (Kamel, 2013). Para obtener información sobre las propiedades superficiales del adsorbente y su afinidad a la adsorción de mercurio (II), los datos isotérmicos se analizaron utilizando tres modelos, Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R). Estos modelos son los más utilizados en estudios de adsorción de biomateriales, debido a su sencillez y a su buen ajuste de los datos experimentales (Hassan, 2016; G. Z. Kyzas & Kostoglou, 2014).

Los resultados de los experimentos de adsorción para isotermas se presentan en los anexos 34,37, estos datos permiten observar que la adsorción en café molido presenta el mismo comportamiento en los tres ensayos realizados, por lo tanto, el análisis posterior del comportamiento isotérmico se realizó a partir de la media de los datos obtenidos (tabla 31).

Tabla 31. Datos de equilibrio para la adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido

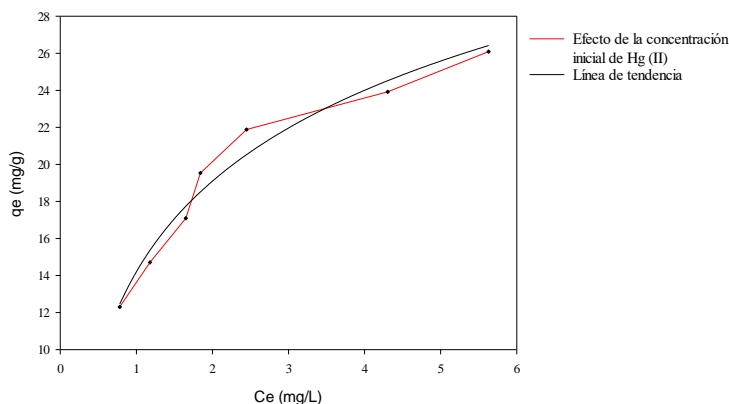
C_o (mgL^{-1})	C_e (mgL^{-1})	q_e (mgg^{-1})	C_e/q_e	$\log(C_e)$	$\log(q_e)$	$\ln(q_e)$	$\ln(C_e)$	R_L	Remoción %
50	0,78	12,31	0,06	-0,11	1,09	2,51	-0,25	0,33	98
60	1,18	14,71	0,08	0,07	1,17	2,69	0,16	0,29	98
70	1,65	17,09	0,10	0,22	1,23	2,84	0,50	0,26	98
80	1,84	19,54	0,09	0,27	1,29	2,97	0,61	0,24	98
90	2,45	21,89	0,11	0,39	1,34	3,09	0,90	0,22	97
100	4,30	23,92	0,18	0,63	1,38	3,17	1,46	0,20	96
110	5,63	26,09	0,22	0,75	1,42	3,26	1,73	0,19	95

Fuente: Los autores

La capacidad de adsorción del bioadsorbente se determinó por el balance de masa (ver ecuación 1).

La isoterma de adsorción se presenta en la gráfica 20, el equilibrio de los datos de adsorción para mercurio (II) presentó curvas convexas ascendentes, que son indicativos de la adsorción fuerte (Oliveira et al., 2008). Los datos mostraron una disminución en el porcentaje de remoción a mayor concentración del metal, puesto que la cantidad del adsorbente en disolución puede remover hasta 80 mg/L de mercurio (II), debido a que los sitios activos del biomaterial se han saturado en su mayoría y el proceso de bioadsorción ha alcanzado el equilibrio, por lo tanto; a concentraciones bajas la adsorción fraccional es independiente de la concentración inicial, lo que confirmó que a bajas concentraciones de

iones, la relación de sitios activos de superficie para los iones metálicos en la disolución es alta y por lo tanto todos los iones metálicos pueden interactuar con el adsorbente y ser removidos de la disolución (G. Z. Kyzas et al., 2014).

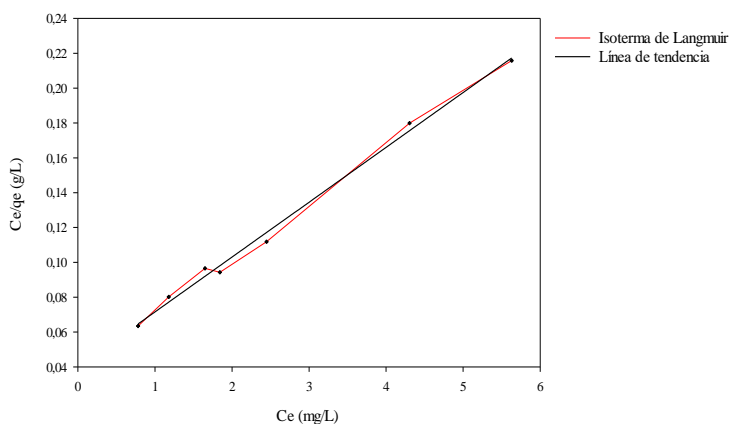


Gráfica 20. Efecto de la concentración inicial en la adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido (dosis biomaterial 4 gL^{-1} , temperatura $33 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 375 rpm, pH 7 y tiempo 204 min)

8.3.3.1 Isoterma de adsorción de Langmuir y Freundlich

Las ecuaciones de Langmuir y Freundlich se usan comúnmente para describir el equilibrio de adsorción para aplicaciones de tratamiento de aguas (Oliveira et al., 2008; Zabihi et al., 2009). En este estudio la mejor interpretación de los datos experimentales fue dada por la ecuación isotérmica de Langmuir, con una capacidad máxima de adsorción para Hg (II) de $31,75 \text{ mgg}^{-1}$ a $33 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

A partir de los datos de equilibrio presentados en la tabla 30, se grafica la isoterma de Langmuir (ver gráfica 21).



Gráfica 21. Isoterma de Langmuir de la adsorción de mercurio (II) en residuo de café molido (dosis biomaterial 4 gL^{-1} , temperatura $33 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 375 rpm, pH 7 y tiempo 204 min)

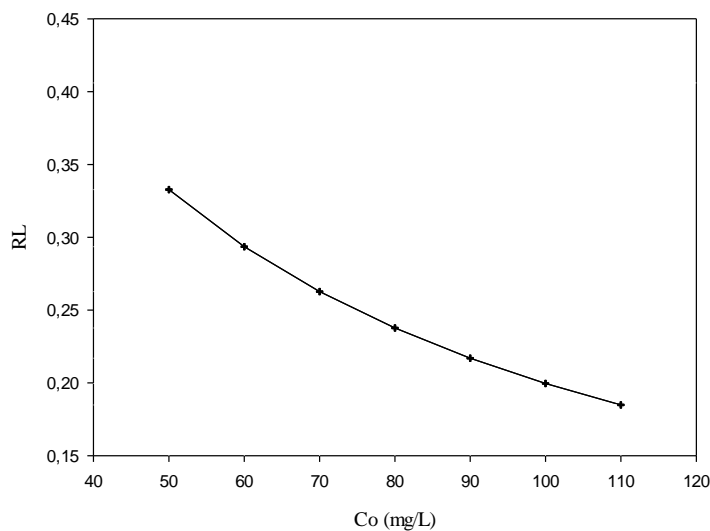
Los valores de q_{\max} y K_L son calculados respectivamente a partir de la pendiente y de la intersección del gráfico de C_e/q_e frente a C_e , como se muestra en la gráfica 19. Los parámetros isotérmicos de Langmuir y R^2 se resumen en la tabla 32.

Tabla 32. Parámetros de equilibrio para la adsorción de mercurio (II) sobre residuo de café molido

<i>Isoterma</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Langmuir	q_{\max} (mgg ⁻¹)	31,746
	K_L (Lmg ⁻¹)	0,786
	R^2	0,995
Freundlich	K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	453,211
	n	2,638
	R^2	0,948
Dubinin Radushkevich	β (mol ² KJ ⁻²)	-0,003
	Q_s (mgg ⁻¹)	179,633
	E (KJmol ⁻¹)	14,142
	R^2	0,957

Fuente: Los autores

Al calcular el promedio de los valores de R_L presentados en la tabla 31, se obtiene el valor de 0,25 indicando que el proceso adsorción es favorable. La gráfica 22, muestra que $0,19 < R_L < 0,33$ indicando que el proceso de adsorción sobre el residuo de café molido tiende a ser lineal.



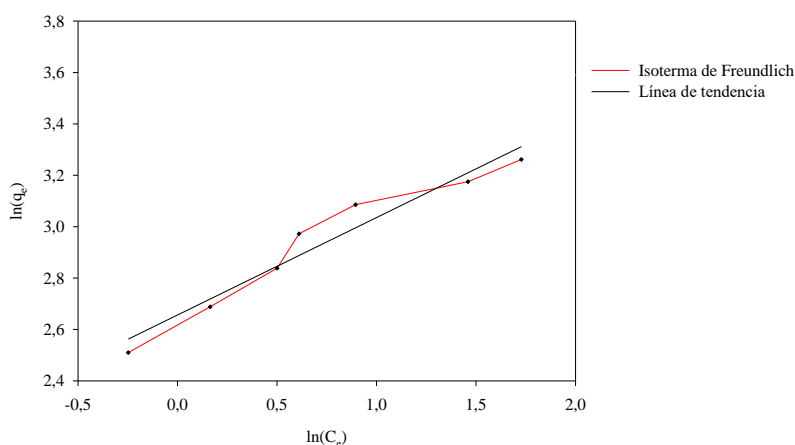
Gráfica 22. Factor de separación para la adsorción de mercurio (II) en residuo de café molido (dosis biomaterial 4 gL⁻¹, temperatura 33 °C, 375 rpm, pH 7 y tiempo 204 min)

Los parámetros de equilibrio de Freundlich se muestran en la tabla 32, a partir de esta se puede determinar que el valor de n está entre 0 y 10, Lo que sugiere una adsorción relativamente fuerte de mercurio (II) en la superficie de la biomasa (Dada, Olalekan,

Olatunya, & Dada, 2012). Sin embargo, los coeficientes de correlación bajos sugieren que este no es el mejor modelo para describir estos equilibrios (Aslam et al., 2013).

Los valores de K_F y n se determinaron a partir del gráfico de $\ln(q_e)$ frente a $\ln(C_e)$, como se muestra en la gráfica 23.

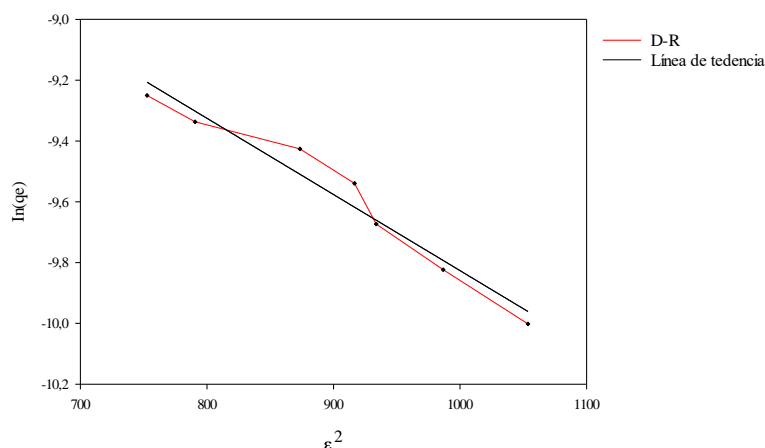
Con respecto a la isoterma de Freundlich, la pendiente $1/n$ que oscila entre 0 y 1 es una medida de la intensidad de adsorción. Un valor para $1/n$ por debajo de uno indica una isoterma Langmuir normal, mientras que $1/n$ por encima de uno indica la adsorción cooperativa (Franca, Oliveira, & Ferreira, 2009). Se observó un valor promedio de 0,379 para $1/n$, corroborando la naturaleza homogénea de la superficie adsorbente e indicando que la adsorción es favorable bajo las condiciones mencionadas (Dada et al., 2012; Franca et al., 2009; Hassan, 2016; Oliveira et al., 2008; Surchi, 2011).



Gráfica 23. Isoterma de Freundlich de la adsorción de mercurio (II) en residuo de café molido (dosis biomaterial 4 gL^{-1} , temperatura 33°C , 375 rpm, pH 7 y tiempo 204 min)

8.3.3.2 Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Las constantes se calcularon a partir de las gráficas lineales de $\ln(q_e)$ frente a ϵ^2 de la gráfica 24 y el valor del coeficiente de regresión lineal (R^2) es 0,957 (tabla 32). Por otra parte, de acuerdo a la literatura (Dada et al., 2012; Hanafiah et al., 2014; Hassan, 2016; Lafi et al., 2014; C.-S. Zhu, Wang, & Chen, 2009), cuando el valor de E es inferior a 8 kJmol^{-1} , el proceso de adsorción puede ser considerado de naturaleza física. Por el contrario, si el valor de E se encuentra en el rango de $8\text{-}16 \text{ kJmol}^{-1}$ es de naturaleza química. El valor correspondiente a la energía libre media E es de 14 kJmol^{-1} , indicando que la quimisorción es un posible mecanismo de la adsorción.



Gráfica 24. Isoterma de Dubinin-Radushkevich de la adsorción de mercurio (II) en residuo de café molido (dosis biomaterial 4 gL^{-1} , temperatura 33°C , 375 rpm, pH 7 y tiempo 204 min)

De acuerdo a los valores del coeficiente de correlación para las isothermas de Langmuir y Freundlich se puede inferir que el comportamiento de la adsorción se ajusta muy bien al modelo de Langmuir (Foo & Hameed, 2010). Esto puede deberse a la distribución homogénea de sitios activos finitos idénticos (Kamel, 2013), con energía de adsorción iguales en la superficie, que se pueden observar con las imágenes de microscopía electrónica de barrido; dando como resultado una adsorción monocapa en la superficie del biomaterial, con una mínima interacción entre moléculas del adsorbato (G. Z. Kyzas et al., 2014; Meena et al., 2004). Esto confirma estudios realizados por Utomo y Hunter (2006), quien expone que algunos iones metálicos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+}) exhiben una fuerte afinidad por el adsorbente de café molido (Utomo & Hunter, 2006).

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (equipo FEI CUANTA 250 de la universidad de Caldas), revelaron que el bioadsorbente presenta una superficie homogénea (Azouaou et al., 2010) con algunas cavidades, además, se puede observar diferencias morfológicas significativas en el material antes y después del proceso de adsorción y desorción (anexos 18,20 e imagen 1). En estas se puede apreciar que la superficie del material, después de la bioadsorción de mercurio (II), se volvió más rugosa, corroborando la presencia del metal adsorbido sobre la superficie (Oliveira et al., 2008). Por otra parte, la diferencia entre la superficie del biomaterial después del proceso de desorción sugiere que la liberación del metal genera un porcentaje de superficie lisa, corroborando la desorción de mercurio (II) en el proceso, sin embargo, la superficie no desorbe todo el metal, por lo que sigue presentando partes rugosas (Jeon, 2016).

Estos cambios también fueron encontrados por Choong Jeon (2016), quien establece que la adsorción de plata, en la superficie del biomaterial (granos de café), presenta

cambios morfológicos que conllevó a apariciones de piezas electrónicas densas en la superficie, y que aseguran que son debidas a la adsorción de plata (Jeon, 2016).

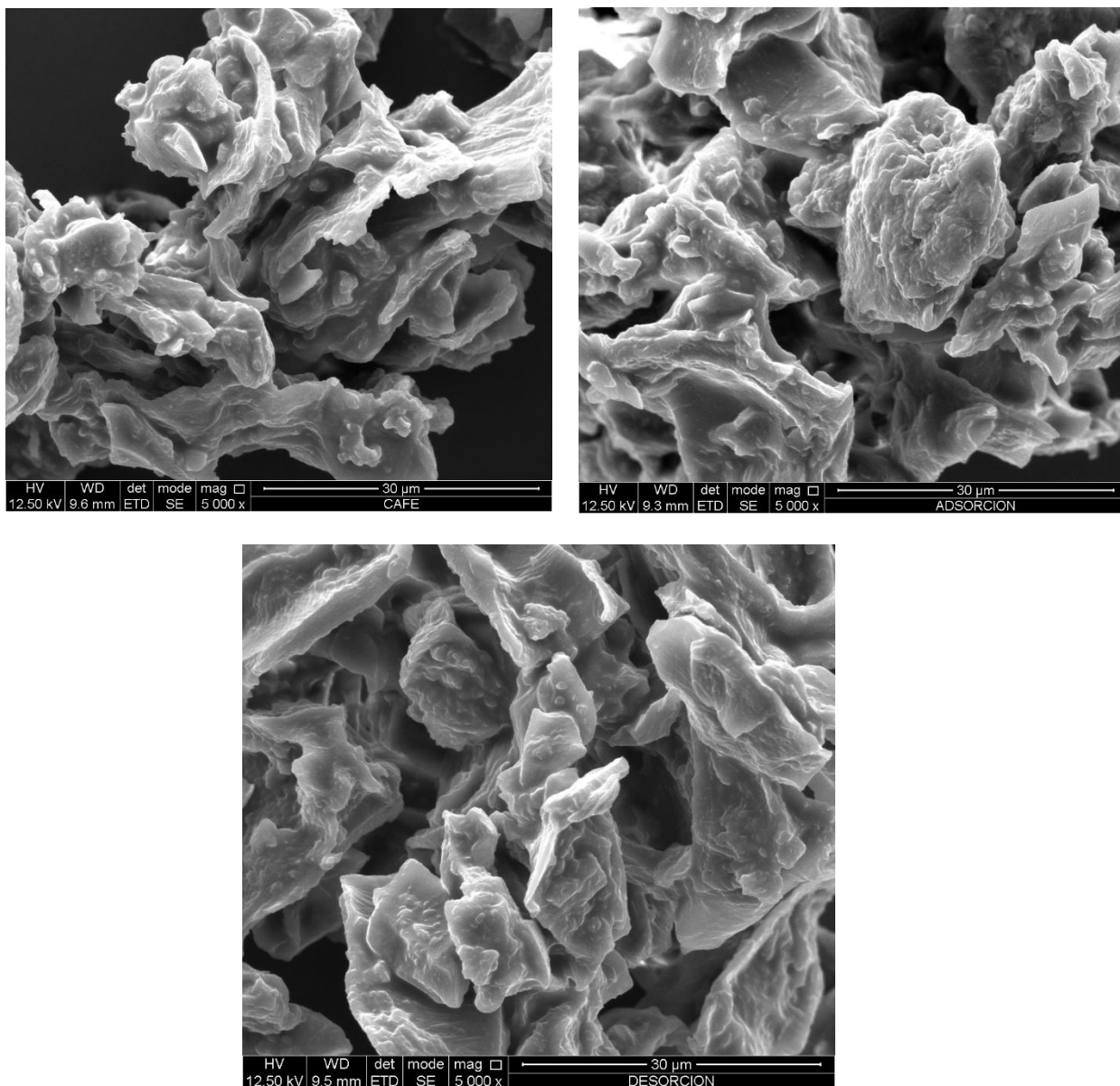


Imagen 1. Imagen SEM del residuo de café molido (café molido HV 12,5 KV, WD 9,6 mm det EDT, mode SE mag 2000 X, 30 μm) antes de proceso de adsorción (izquierda), después del proceso de adsorción (derecha) y después del proceso de desorción (inferior).

Por otra parte, George Z. Kyzas (2014), presentó que los cambios estructurales debido al tratamiento, fueron identificados con SEM, revelando que la cantidad metálica y sus productos de reacción presentan exfoliación en la capa superficial del material (G. Z. Kyzas et al., 2014).

Zengdi Wang, Ping Yin (2013), estableció cambios morfológicos en la superficie del biomaterial (gránulos de trigo) por la remoción de mercurio (II), ya que era áspera antes del proceso de bioadsorción y presentó sólidos después del mismo (Z. Wang et al., 2013).

Finalmente, R.R. Krishni (2014), evaluó la adsorción de azul de metileno con hojas de papaya, en este se determinó la presencia de una gran cantidad de poros sobre la superficie antes de la adsorción y después del proceso de adsorción la textura del bioadsorbente fue más rugosa por presencia de moléculas del colorante (Krishni, Foo, & Hameed, 2014).

De acuerdo a los estudios presentados anteriormente, se puede afirmar que los resultados corroboran la remoción de mercurio (II), a partir del residuo de café molido, ya que este presenta cambios morfológicos en el proceso de bioadsorción.

Finalmente se estableció una capacidad máxima de adsorción de mercurio (II) de $31,75 \text{ mgg}^{-1}$ y el valor del parámetro adimensional R_L indica que la adsorción es favorable, permitiendo concluir que el café tiene una alta capacidad de adsorción comparable con la de otros adsorbentes (Alluri et al., 2007; Azouaou et al., 2010; Baek et al., 2010; Chou et al., 2012; Kaikake et al., 2007; G. Kyzas et al., 2013; G. Z. Kyzas, 2012; Lafi et al., 2014; Lafi & Hafiane, 2016; Oliveira et al., 2008; David Pujol et al., 2013; Utomo & Hunter, 2006). Por lo tanto, considerando la alta disponibilidad de este adsorbente natural, el bajo costo con relación a otros adsorbentes y además que no requiere de un tratamiento previo para ser utilizado en procesos de adsorción, se puede plantear como un bioadsorbente alternativo para el tratamiento de aguas residuales con contenidos de mercurio y a su vez reducir el impacto ambiental derivado de la generación de estos residuos sólidos.

8.3.4 Estudio de desorción

Los resultados de los experimentos de cinética de desorción se presentan en los anexos 38,45, estos datos permiten observar que la desorción en café molido presenta el mismo comportamiento en cada ensayo realizado, por lo tanto, para los análisis posteriores del comportamiento cinético, se realizó a partir de la media de los datos obtenidos para cada uno de los ácidos (tabla 33).

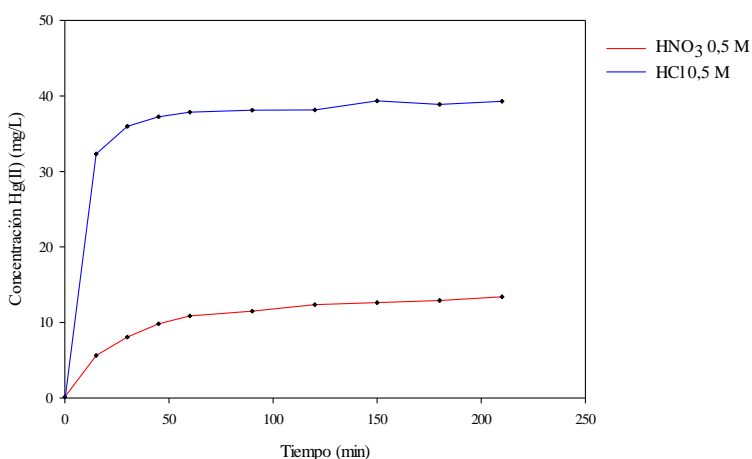
Tabla 33. Datos cinética de desorción de mercurio (II) en HCl y HNO₃ al 0,5M

<i>Tiempo (min)</i>	<i>HCl 0,5 M</i>	<i>Desorción %</i>	<i>HNO₃ 0,5 M</i>	<i>Desorción %</i>
0	-0,27	0	0,14	0
15	32,33	42	5,62	7
30	35,98	47	8,07	11
45	37,26	49	9,82	13
60	37,85	50	10,86	14
90	38,12	50	11,49	15
120	38,16	50	12,36	16
150	39,35	51	12,63	17

180	38,89	51	12,90	17
210	39,30	51	13,40	18

Fuente: Los autores

El proceso de desorción es importante para la regeneración del bioadsorbente y depende de la eficiencia de ruptura de las interacciones metálicas con los centros activos del biomaterial. La recuperación de mercurio (II) en disolución se evaluó a partir de los datos que se presentan en la tabla 33. En la gráfica 25, se puede observar el comportamiento de desorción cinético en presencia de HCl 0,5 M y HNO₃ 0,5 M, los valores de desorción máxima fueron de 39,30 y 13,40 mgL⁻¹ respectivamente, de acuerdo a esto se pudo determinar que el HCl 0,5 M presentó mejor desorción de mercurio (II) en menor tiempo de contacto, superando la efectividad de desorción del HNO₃ 0,5 M en una proporción mayor de 1:3.



Gráfica 25. Comportamiento de desorción de mercurio (II) en HCl y HNO₃ 0,5 M (dosis biomaterial 4 gL⁻¹, temperatura 33 °C y 375 rpm)

8.3.4.1 Evaluación de la concentración de HCl

Los datos de desorción para cada concentración de HCl se presentan en el anexo 46, a partir de estos se obtuvo el promedio de los datos, que se relaciona en la tabla 34, en esta se puede establecer que la desorción aumenta proporcionalmente con la concentración del ácido (G. Kyzas et al., 2013), obteniendo así, que la desorción más alta corresponde a la concentración de HCl 1 M, sin embargo no presenta diferencia significativa con los valores de desorción con HCl 0,5 M.

Tabla 34. Evaluación de concentración de HCl en el proceso de desorción

<i>Concentración HCl</i> <i>M</i>	<i>Tiempo</i> <i>(min)</i>	<i>C_o Hg (II)</i> <i>(mgL⁻¹)</i>	<i>C_f Hg (II)</i> <i>(mgL⁻¹)</i>	<i>Desorción</i> <i>%</i>
0,1	90	76,42	33,74	44
0,5	90	76,42	42,33	55
1	90	76,42	45,51	60

Fuente: Los autores

El porcentaje de desorción permite establecer que la cantidad de mercurio (II) remanente en el biomaterial es alta, implicando una baja eficiencia en el proceso de desorción, indicando que la adsorción de mercurio (II) es poco reversible en el biomaterial estudiado, lo que sugiere que las velocidades de adsorción y desorción fueron similares (ver gráficas 25) (Peña-Rodríguez et al., 2013).

8.3.4.2 Regeneración del bioadsorbente

Los datos de la capacidad de regeneración del bioadsorbente se presentan en el anexo 47 y el promedio correspondiente a cada concentración de HCl se muestran en la tabla 35. Estos datos permiten establecer que la mayor adsorción se da por parte del biomaterial regenerado con HCl 0,1 M, por otra parte, el bioadsorbente regenerado con concentraciones superiores presenta una menor capacidad de adsorción de mercurio (II), sin embargo, la diferencia no es significativa.

Tabla 35. Evaluación de la regeneración de residuo de café molido

<i>Concentración HCl M</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>C_o de Hg (II) (mgL⁻¹)</i>	<i>C_f de Hg (II) (mgL⁻¹)</i>	<i>Remoción %</i>
0,1	352	77,98	56,26	28
0,5	352	77,98	59,19	24
1,0	352	77,98	59,43	24

Fuente: Los autores

La disminución de la eficiencia de adsorción se puede atribuir a varias razones, una de ellas sugiere una degradación importante del biomaterial con el uso de HCl para el proceso de desorción (G. Kyzas et al., 2013; G. Z. Kyzas, 2012). Por otro lado, la regeneración del biomaterial implica la ruptura de interacciones fisicoquímicas, que se dan en el proceso de adsorción, generando modificaciones en la superficie del biomaterial. Además, se puede establecer que en el proceso de desorción la cantidad remanente de mercurio (II) presente en el bioadsorbente presenta interacciones fuertes de enlace generados entre el sitios activos y el metal (Mondal et al., 2013), muy posiblemente debidas al mecanismo de quimisorción.

Los resultados de regeneración arrojan que el residuo de café molido se caracteriza por presentar pérdida de la capacidad de adsorción en usos repetidos, limitando su reutilización en varios ciclos lo cual es consistente con estudios previos (G. Kyzas et al., 2013; G. Z. Kyzas, 2012). Cabe mencionar que las concentraciones de adsorbato empleadas para el proceso de adsorción son altas por lo que la evaluación del proceso de regeneración del biomaterial debería realizarse a concentraciones bajas del adsorbato con el fin de poder determinar la capacidad de reutilización del biomaterial en esas condiciones (Y. Zhu, Zheng, Wang, & Wang, 2015).

9 CONCLUSIONES

- En este estudio se estandarizó el método espectrofotométrico UV-VIS para la determinación y cuantificación de mercurio (II) en disolución acuosa, a partir de lo cual se obtuvo un punto máximo de absorbancia igual a 0,284 a una concentración de Tritón x-100 (5,79 % vv^{-1}), una concentración de ácido H_2SO_4 (4,39 M) y a un tiempo de 212,61 minutos. Por otro lado, mediante la estandarización se encontró una sensibilidad en la técnica de análisis correspondiente a $0,260 \text{ Lmg}^{-1}$ (pendiente de la curva de calibración), límite mínimo cuantificable (LC) igual a $0,08 \text{ mgL}^{-1}$, límite mínimo detectable (LD) igual a $0,02 \text{ mgL}^{-1}$, desviación estándar relativa (DER) menor a 3% y 104% de exactitud. Se estableció que existen niveles adecuados de precisión, exactitud y linealidad para el intervalo de trabajo comprendido entre 0,08 y $2,5 \text{ mgL}^{-1}$. Destacando así, su potencial para la determinación de este metal en efluentes residuales, ya que es económico, versátil y viable.
- En este estudio se demostró la capacidad del residuo de café molido para la remoción de Hg (II) en solución acuosa, destacando su potencial para procesos de tratamiento de efluentes. Se logró una remoción del 97% con 4 gL^{-1} de bioadsorbente, concentración inicial de mercurio (II) ($77,98 \text{ mgL}^{-1}$), pH inicial (7,00), tiempo de contacto (192,41 min), temperatura óptima ($33,04^\circ\text{C}$) y una agitación constante de 375 rpm.
- El proceso de adsorción de mercurio (II) se ajusta mejor al modelo de segundo orden lo que indica que se da una reacción de quimisorción a través de los diferentes grupos funcionales presentes en el bioadsorbente, de igual forma, se observó que la cinética de adsorción alcanzo el equilibrio a los 70 minutos.
- Los valores del coeficiente de correlación para las isothermas, se pudo inferir que el comportamiento de adsorción de mercurio (II) se ajusta muy bien al modelo de Langmuir, encontrando una capacidad máxima de adsorción de $31,75 \text{ mgg}^{-1}$. Por otra parte, los resultados de regeneración de la biomasa muestran que el residuo de café molido se caracteriza por presentar pérdida de la capacidad de adsorción en usos repetidos.

10 RECOMENDACIONES

Para continuar profundizando en algunos aspectos de la presente investigación se propone las siguientes líneas de trabajo:

- Evaluar la interferencia de otros iones metálicos en el proceso de bioadsorción.
- Estudiar la bioadsorción en sistemas continuos mediante columnas de lecho fijo, ya que es una de las opciones más utilizadas para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales.
- Desarrollar un sistema que permita su aplicación a la eliminación de metales pesados presentes en efluentes industriales reales y efectuar su implementación a escala piloto.

11 BIBLIOGRAFÍA

- Abbas, S. H., Ismail, I. M., Mostafa, T. M., & Sulaymon, A. H. (2014). Biosorption of heavy metals: a review. *Journal of Chemical Science and Technology*, 3(4), 74-102.
- Acuña Ruiz, V. A. (2012). *Determinación espectrofotométrica de plomo (II) con ditizona en solución micelar aniónica*. (Pregrado). Retrieved from http://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/cybertesis/3421/1/Acu%C3%B1a_rv.pdf
- Ahmed, M. J., & Alam, M. S. (2003). A rapid spectrophotometric method for the determination of mercury in environmental, biological, soil and plant samples using diphenylthiocarbazone. *Journal of Spectroscopy*, 17(1), 45-52.
- Al-Kady, A. S., & Abdelmonem, F. I. (2013). Highly sensitive and selective spectrophotometric detection of trace amounts of Hg²⁺ in environmental and biological samples based on 2,4,7-triamino-6-phenylpteridine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 182(0), 87-94. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.02.102>
- Ali, J., Tuzen, M., & Kazi, T. G. (2016). Determination of mercury in environmental samples by using water exchangeable liquid-liquid microextraction as green extraction method couple with cold vapor technique. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(6), 1-12.
- Alluri, H. K., Ronda, S. R., Settalluri, V. S., Bondili, J. S., Suryanarayana, V., & Venkateshwar, P. (2007). Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. *African Journal of Biotechnology*, 6(25).
- Amarasinghe, B., & Williams, R. (2007). Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 132(1), 299-309.
- Amin, A. S., & Kassem, M. A. (2016). Determination of Nano Amounts of Copper in Environmental, Biological, and Water Samples Via Cloud Point Extraction and Spectrophotometry. *Analytical Chemistry Letters*, 6(6), 820-833.
- Amin, A. S., Moustafa, A. H., & El-Haggag, A. (2014). Spectrophotometric determination of trace amount of mercury (II) in dental-unit wastewater and fertilizer samples using the novel reagent 6-{4-(2, 4-dihydroxyphenyl) diazenyl} phenyl}-2-oxo-4-phenyl-1, 2-dihydropyridine-3-carbonitrile.
- Anastopoulos, I., Karamesouti, M., Mitropoulos, A. C., & Kyzas, G. Z. (2016). A review for coffee adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*.
- Angeles, M. L. M. (2008). *Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados*. (doctorado), Universidad de Granada, España, España Retrieved from <http://hera.ugr.es/tesisugr/17514629.pdf>
- Ania, O., & Concepción, M. (2011). Depuración de Efluentes Industriales con Carbón Activo. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente.
- AOAC. (2016). OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS *Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements* (pp. 2-17).
- Aslam, M., Rais, S., Alam, M., & Pugazhendhi, A. (2013). Adsorption of Hg (II) from aqueous solution using Adulsa (Justicia adhatoda) leaves powder: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Chemistry*, 2013.
- Association, A. P. H. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 22): American Public Health Association.

- Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., & Mokaddem, H. (2010). Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of hazardous materials*, 184(1), 126-134.
- Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1), 219-243.
- Baek, M.-H., Ijagbemi, C. O., O, S.-J., & Kim, D.-S. (2010). Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. *Journal of hazardous materials*, 176(1-3), 820-828. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.110>
- Balouch, A. (2010). *Enhancement of the Analytical Performance of Spectral Methods for the Determination of Metal Cations, Anions, and Neutral Organics via Utilization of Organized Surfactant Media*. University of Sindh, Jamshoro. Retrieved from <http://eprints.hec.gov.pk/7025/1/785S.htm>
- Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2014). Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. *Food and bioprocess technology*, 7(12), 3493-3503.
- Barrenechea Martel, A., Maldonado Yactayo, V., & Aurazo de Zumaeta, M. (2004). Aspectos fisicoquímicos de la calidad del agua *Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida. Manual I: teoría. Tomo I* (pp. 2-56): CEPIS.
- Benavente, M., Sjören, A., & Martínez, J. (2007). Remoción de mercurio de efluentes mineros por biosorción: un caso de estudio en la ciudad de La Libertad, Chontales, Nicaragua. *Nexo Revista Científica*, 20(2), 47-55.
- Berhe, S., Ayele, D., Tadesse, A., & Mulu, A. (2015). Adsorption Efficiency of Coffee Husk for Removal of Lead (II) from Industrial Effluents: Equilibrium and Kinetic Study. *International Journal of Scientific and Research Publications*.
- Bhattacharyya, A., Dutta, S., De, P., Ray, P., & Basu, S. (2010). Removal of mercury (II) from aqueous solution using papain immobilized on alginate bead: Optimization of immobilization condition and modeling of removal study. *Bioresource technology*, 101(24), 9421-9428.
- Bobade, V., & Eshtiagi, N. (2015). *Heavy metals removal from wastewater by adsorption process: A review*. Paper presented at the Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress 2015: APCCHE 2015, incorporating CHEMECA 2015.
- Boonamnuayvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W., & Jarudilokkul, S. (2004). Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology*, 35(1), 11-22.
- Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., & Ait-Amar, H. (2009). Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *Journal of Environmental Management*, 90(10), 3031-3039. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.04.005>
- BuntiĆ, A. V., Pavlović, M. D., Antonović, D. G., Šiler-Marinković, S. S., & Dimitrijević-Branković, S. I. (2016). Utilization of spent coffee grounds for isolation and stabilization of *Paenibacillus chitinolyticus* CKS1 cellulase by immobilization. *Heliyon*, 2(8), e00146.
- Bustamante Alcántara, E. (2011). *Adsorción de metales pesados en residuos de café modificados químicamente*. (tesis de Maestría), Universidad Autónoma de Nuevo León. Retrieved from <http://eprints.uanl.mx/2323/1/1080223849.pdf>

- Calabrese, I., Merli, M., & Liveri, M. L. T. (2015). Deconvolution procedure of the UV–vis spectra. A powerful tool for the estimation of the binding of a model drug to specific solubilisation loci of bio-compatible aqueous surfactant-forming micelle. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 142, 150-158.
- Calvachi, J. M. N. (2015). *Implementación de la Norma NTC-ISO/IEC 17025 y Validación Parcial de Tres Parámetros de Análisis en Aguas en la Empresa "Laboratorios del Valle"*. (Trabajo de Grado Para Optar el Título de Químico.), Universidad de Nariño
- Capek, P., Matulová, M., Navarini, L., & Suggi-Liverani, F. (2013). Molecular heterogeneity of arabinogalactan-protein from *Coffea arabica* instant coffee. *International journal of biological macromolecules*, 59, 402-407.
- Careaga, M. G. J. (2015). Superficies de Respuesta mediante un Diseño Central Compuesto. *Revista Varianza*, 11, 31-36.
- Cooper, S. S., & Sullivan, S. M. (1951). Spectrophotometric Studies of Dithizone and Some Dithizonates. Molecular Extinction Coefficient of Dithizone In Carbon Tetrachloride. *Analytical chemistry*, 23(4), 613-618.
- Crubellati, R. O., & Di Risio, C. D. (2009). Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en medidas químicas *Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en medidas químicas*: CYTED.
- Chen, X. (2015). Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information*, 6(1), 14-22.
- Chou, W.-L., Wang, C.-T., Huang, K.-Y., Chang, Y.-C., & Shu, C.-M. (2012). Investigation of indium ions removal from aqueous solutions using spent coffee grounds. *International Journal of Physical Sciences*, 7(16), 2445-2454.
- Chung-Gin, H., Chao-Sheng, H., & Ji-Hong, J. (1980). Spectrophotometric determination of micro amounts of cadmium in waste water with cation and triton X-100. *Talanta*, 27(8), 676-678.
- Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A., & Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38-45.
- Das, D., & Sen, K. (2012). Species dependent aqueous biphasic extraction of some heavy metals. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(2), 855-859.
- Das, S. K., Das, A. R., & Guha, A. K. (2007). A study on the adsorption mechanism of mercury on *Aspergillus versicolor* biomass. *Environmental Science & Technology*, 41(24), 8281-8287.
- Dávila Guzmán, N. E. (2012). *Caracterización del proceso de biosorción de metales pesados mediante residuos sólidos de café*. Universidad Autónoma de Nuevo León. Retrieved from <http://eprints.uanl.mx/2728/1/1080237535.pdf>
- Dawlet, A., Talip, D., & Mi, H. Y. (2013). Removal of mercury from aqueous solution using sheep bone charcoal. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 800-808.
- Dehghani, M. H., Sanaei, D., Ali, I., & Bhatnagar, A. (2016). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated waste newspaper as a low-cost adsorbent: Kinetic modeling and isotherm studies. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 671-679.

- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials*, 157(2), 220-229.
- Duffau, B., Rojas, F., Guerrero, I., Roa, L., Rodríguez, L., & Soto, M. (2010). Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición. *Aspectos generales sobre la validación de métodos*. Santiago de Chile: Departamento de salud ambiental. Instituto de Salud Pública.
- Dula, T., Siraj, K., & Kitte, S. A. (2014). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using chemically activated carbon prepared from locally available waste of bamboo (*Oxytenanthera abyssinica*). *ISRN Environmental Chemistry*, 2014.
- Ejecutivo, C. (2014). Repercusiones de la exposición al mercurio ya los compuestos mercuriales en la salud pública: la función de la OMS y de los ministerios de salud pública en la aplicación del Convenio de Minamata: Informe de la Secretaría.
- El-Sayed, H. E., & El-Sayed, M. M. (2014). Assessment of food processing and pharmaceutical industrial wastes as potential biosorbents: A review. *BioMed research international*, 2014.
- Eroğlu, H., Yapıcı, S., Nuhoglu, Ç., & Varoğlu, E. (2009). An environmentally friendly process; Adsorption of radionuclide Tl-201 on fibrous waste tea. *Journal of hazardous materials*, 163(2-3), 607-617. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.076>
- Escudero, C., Gabaldón, C., Marzal, P., & Villaescusa, I. (2008). Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes. *Journal of hazardous materials*, 152(2), 476-485.
- Fernández Guerrero, O. S. (2012). Elaboración de un estado de arte para los impactos ambientales que genera la pequeña minería de oro en aluvión y tecnologías apropiadas para su prevención, mitigación y corrección.
- Fomina, M., & Gadd, G. M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource technology*, 160, 3-14.
- Foo, K., & Hameed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
- Franca, A. S., Oliveira, L. S., & Ferreira, M. E. (2009). Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*, 249(1), 267-272.
- Fu-Sheng, W., & Fang, Y. (1983). Spectrophotometric determination of silver with cation 2B and triton X-100. *Talanta*, 30(3), 190-192.
- Garces Jaraba, L. E., Coavas Romero, S. C., & Tejada Tovar, C. A. (2012). *Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (Citrus sinensis) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales*. Universidad de Cartagena.
- García Asenjo, N. (2014). Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales.
- García Prieto, A. (2009). *Coacervados y hemimicelas/admicelas como sistemas extractantes de alteradores endocrinos*: Universidad de Córdoba, Servicio de Publicaciones.
- Ghasemi, E., & Kaykhahi, M. (2017). Determination of Zinc, Copper, and Mercury in Water Samples by Using Novel Micro Cloud Point Extraction and UV-Vis Spectrophotometry. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 12(4), 313-324.

- González, A. G., & Herrador, M. Á. (2007). A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(3), 227-238.
- Gouda, A. A., & Amin, A. S. (2014). Cloud-point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace quantities of copper in food, water and biological samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 120, 88-96. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.146>
- Gutiérrez Pulido, H., & de la Vara Salazar, R. (2008). Análisis y diseño de experimentos. *México: McGraw-Hill*, 1111130671, 9789701065266.
- Hamza, A., Bashammakh, A., Al-Sibaai, A., Al-Saidi, H., & El-Shahawi, M. (2010). Part 1. Spectrophotometric determination of trace mercury (II) in dental-unit wastewater and fertilizer samples using the novel reagent 6-hydroxy-3-(2-oxoindolin-3-ylideneamino)-2-thioxo-2H-1, 3-thiazin-4 (3H)-one and the dual-wavelength β -correction spectrophotometry. *Journal of hazardous materials*, 178(1), 287-292.
- Hanafiah, M. A. K. M., Khalir, W. K. A. W. M., So'ad, S. Z. M., Ngah, W. S. W., & Zakaria, H. (2014). *Effect of hydrogen peroxide treatment of rubber leaf powder in removing Pb (II) ions*. Paper presented at the Proceedings of the International Conference on Science, Technology and Social Sciences (ICSTSS) 2012.
- Hasan, S., Singh, K., Prakash, O., Talat, M., & Ho, Y. (2008). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using agricultural waste 'maize bran'. *Journal of hazardous materials*, 152(1), 356-365.
- Hassan, E. (2016). Comparative study on the biosorption of Pb (II), Cd (II) and Zn (II) using Lemon grass (*Cymbopogon citratus*): kinetics, isotherms and thermodynamics. *Chemistry International*, 2(2), 89-102.
- He, S., Zhao, C., Yao, P., & Yang, S. (2015). Synthesis of Silica-Supported Multidentate Ligands Adsorbents for the Removal of Heavy Metal Ions. *Environmental Engineering Science*, 32(7), 593-601.
- Hernandez, C. J., Chiarella Mansilla, G. . (2006). Solubilización de la ditizona y sus complejos de Mercurio, Plomo y Cadmio en medio micelar y su aplicación en el análisis espectrofotométrico *Revista de la facultad de ciencias de la Uni*, 10(1), 23-27.
- Hibbard, P. (1937). A dithizone method for measurement of small amounts of zinc. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 9(3), 127-131.
- Horwitz, W., & Albert, R. (2006). The Horwitz ratio (HorRat): a useful index of method performance with respect to precision. *Journal of AOAC International*, 89(4), 1095-1109.
- Hubbe, M. A., Hasan, S. H., & Ducoste, J. J. (2011). Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. 1. Metals. *BioResources*, 6(2), 2161-2287.
- Hydari, S., Sharififard, H., Nabavinia, M., & reza Parvizi, M. (2012). A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium. *Chemical Engineering Journal*, 193, 276-282.
- Izquierdo Sanchis, M. (2010). *Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso*.
- Jafari, S. A., & Cheraghi, S. (2014). Mercury removal from aqueous solution by dried biomass of indigenous *Vibrio parahaemolyticus* PG02: Kinetic, equilibrium, and

- thermodynamic studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 92, 12-19.
- Jeon, C. (2016). Adsorption of silver ions from industrial wastewater using waste coffee grounds. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 1-8.
- Jia, J., Wu, L., Ding, Y., Huang, C., Zhu, W., Xu, Y., & Qian, X. (2016). A DPA-based highly selective and sensitive fluorescent probe for mercuric ions and its imaging in living cells. *Dalton Transactions*, 45(23), 9402-9406.
- JIANG, Y., YU, S.-h., & DAI, C.-c. (2015). Determination of mercury (II) by spectrophotometry with meso-tetrakis (4-hydroxyl-3-methoxyphenyl) porphyrin. *Metallurgical Analysis*, 2, 010.
- Kaikake, K., Hoaki, K., Sunada, H., Dhakal, R. P., & Baba, Y. (2007). Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium (II). *Bioresource technology*, 98(15), 2787-2791.
- Kaman, S. P. D., Tan, I. A. W., & Lim, L. L. P. (2017). *Palm oil mill effluent treatment using coconut shell-based activated carbon: Adsorption equilibrium and isotherm*. Paper presented at the MATEC Web of Conferences.
- Kamel, A. H. (2013). Preparation and characterization of innovative selective imprinted polymer for the removal of hazardous mercury compounds from aqueous solution. *Life Sci. J.*, 10(4), 1657-1664.
- Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S., & Jha, B. (2009). Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal*, 145(3), 489-495.
- Khan, H., Ahmed, M. J., & Bhanger, M. I. (2005). A simple spectrophotometric determination of trace level mercury using 1, 5-diphenylthiocarbazone solubilized in micelle. *Analytical Sciences*, 21(5), 507-512.
- Khoramzadeh, E., Nasernejad, B., & Halladj, R. (2013). Mercury biosorption from aqueous solutions by sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(2), 266-269.
- Kong, J., Yue, Q., Sun, S., Gao, B., Kan, Y., Li, Q., & Wang, Y. (2014). Adsorption of Pb (II) from aqueous solution using keratin waste-hide waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Chemical Engineering Journal*, 241, 393-400.
- Krishni, R., Foo, K., & Hameed, B. (2014). Adsorption of methylene blue onto papaya leaves: comparison of linear and nonlinear isotherm analysis. *Desalination and Water Treatment*, 52(34-36), 6712-6719.
- Kuila, U., & Prasad, M. (2013). Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. *Geophysical Prospecting*, 61(2), 341-362.
- Kumar, P. S., & Kirthika, K. (2009). Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder. *Journal of Engineering Science and Technology*, 4(4), 351-363.
- Kyzas, G., Bikiaris, D., Kostoglou, M., & Lazaridis, N. (2013). *Copper removal from aqueous systems with coffee wastes as low-cost materials*. Paper presented at the E3S Web of Conferences.
- Kyzas, G. Z. (2012). Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *Materials*, 5(10), 1826-1840.
- Kyzas, G. Z., & Kostoglou, M. (2014). Green adsorbents for wastewaters: A critical review. *Materials*, 7(1), 333-364.

- Kyzas, G. Z., Travlou, N. A., & Deliyanni, E. A. (2014). The role of chitosan as nanofiller of graphite oxide for the removal of toxic mercury ions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 113, 467-476.
- Lafi, R., ben Fradj, A., Hafiane, A., & Hameed, B. (2014). Coffee waste as potential adsorbent for the removal of basic dyes from aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(12), 2198-2206.
- Lafi, R., & Hafiane, A. (2016). Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste (MCWs). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 424-433.
- Li, X., Strezov, V., & Kan, T. (2014). Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 79-87.
- Litman, R., Williams, E. T., & Finston, H. (1977). Extraction of mercury by dithizone and stability of the extracted complex. *Analytical chemistry*, 49(7), 983-987.
- Liu, X., & Lee, D.-J. (2014). Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. *Bioresource technology*, 160, 24-31.
- Lucía, T. (2013). Determinación de plomo en fármacos por complejación con ditizona en medio micelar de SDS (F. d. B. y. C. Biológicas., Trans.) XVIII Encuentro de jóvenes investigadores. (pp. 4): Universidad Nacional de Litoral.
- MADS, M. d. A. y. d. S. (2012). *Diagnóstico Nacional de Salud Ambiental*. Retrieved from <http://mddconsortium.org/wp-content/uploads/2014/11/Eisler-2003.pdf>
- Mariños, F., & Mercedes, B. (2011). Diseño y validación de un método de análisis por espectrofotometría UV-VIS para Cinc (II) y mercurio en muestras acuosas.
- Martínez Valdez, N. A., Campos Medina, E., & Balderas, P. (2014). Captación del Cd (II) en Solución Acuosa mediante el uso de Residuos Orgánicos generados de las actividades Acuícolas.
- Meena, A. K., Mishra, G., Kumar, S., Rajagopal, C., & Nagar, P. (2004). Low-cost Adsorbents for the Removal of Mercury (II) from Aqueous Solution-A Comparative Study. *Defence Science Journal*, 54(4), 537.
- Michalak, I., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the art for the biosorption process—a review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170(6), 1389-1416.
- Miller, J. N. M., & Jane, C. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*.
- Miretzky, P., & Cirelli, A. F. (2009). Hg (II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: a review. *Journal of hazardous materials*, 167(1), 10-23.
- Moghim, A., Ghiasi, R., & Behrouzinia, S. (2011). Extraction Pb (II) by (Z)-Furan-2-carbaldehyde Thiosemicarbazone adsorbed on surfactant coated alumina before determination by FAAS. *International Journal of Fundamental Physical Sciences*, 1(4).
- Mohapatra, S., Pillay, V., & Arathy, S. (2011). Assessment of Mercury Contamination of Eloor Region of Periyar River in Kerala by Dithizone Method.
- Mondal, D. K., Nandi, B. K., & Purkait, M. (2013). Removal of mercury (II) from aqueous solution using bamboo leaf powder: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 891-898.
- Mudakavi, J. R. (1984). Spectrophotometric determination of trace amounts of mercury with phenanthroline and eosin. *Analyst*, 109(12), 1577-1579.

- Mussatto, S. I., Fernandes, M., Rocha, G. J., Órfão, J. J., Teixeira, J. A., & Roberto, I. C. (2010). Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin. *Bioresource technology*, 101(7), 2450-2457.
- Mussatto, S. I., Machado, E. M., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2011). Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food and bioprocess technology*, 4(5), 661.
- National Association of Testing Authorities, A. N. (2013). Guidelines for the validation and verification of quantitative and qualitative test methods. (Primera ed.).
- Ngoh, F. E. (2006). Heavy Metals Adsorption by Fiber Ash.
- Nguyen, T., Ngo, H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q., . . . Nguyen, T. (2013). Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource technology*, 148, 574-585.
- Nikiforova, T., & Kozlov, V. (2016). Regularities of the effects of the nature of polysaccharide materials on distribution of heavy metal ions in a heterophase biosorbent–water solution system. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 52(3), 399-424.
- Oliveira, W. E., Franca, A. S., Oliveira, L. S., & Rocha, S. D. (2008). Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 152(3), 1073-1081.
- Paradkar, M., & Irudayaraj, J. (2002). A rapid FTIR spectroscopic method for estimation of caffeine in soft drinks and total methylxanthines in tea and coffee. *Journal of food science*, 67(7), 2507-2511.
- Paradkar, R. P., & Williams, R. R. (1994). Micellar colorimetric determination of dithizone metal chelates. *Analytical chemistry*, 66(17), 2752-2756.
- Pasquel, J. L. O. (2015). *Validación del Método de Análisis Para la Cuantificación de Carbono Organico Disuelto en Aguas Marinas por Combustión Catalítica con Detección Mediante Infrarojo no Dispersivo (IRND)* (Trabajo de Grado Para Optar el Título de Químico), Universidad de Nariño
- Peña-Rodríguez, S., Bermúdez-Couso, A., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2013). Mercury removal using ground and calcined mussel shell. *Journal of Environmental Sciences*, 25(12), 2476-2486.
- Peña, E. D. G., Negrete, J. L. M., Hernandez, J. J. P., & Sánchez, J. G. Remoción de mercurio en agua residual minera por la técnica electrocoagulación.
- Pérez, M. M., & Betancur, A. (2016). Impactos ocasionados por el desarrollo de la actividad minera al entorno natural y situación actual de Colombia. *Sociedad y Ambiente*(10), 95-112.
- Pino, F., & Pérez, D. (1983). *Análisis de elementos traza por espectrofotometría de absorción molecular uv-visible Universidad de Sevilla* (pp. 357). Retrieved from <http://books.google.com.mx/books?id=0NpJIN95G-kC&pg=PA357&hl=es&source=gbp toc r&cad=3#v=onepage&q&f=false>
- Piña, X., Marcó, L.-M., Poleo, G., Rojas, J., & Torres, G. (2012). Optimización de un método analítico para la determinación de mercurio en muestras ambientales por espectrometría UV-Visible. *Avances en Química*, 7(3), 171-180.
- Plaza Cazón, J. (2012). *Remoción de metales pesados empleando algas marinas*. Facultad de Ciencias Exactas.

- Pujol, D., Bartrolí, M., Fiol, N., de la Torre, F., Villaescusa, I., & Poch, J. (2013). Modelling synergistic sorption of Cr (VI), Cu (II) and Ni (II) onto exhausted coffee wastes from binary mixtures Cr (VI)–Cu (II) and Cr (VI)–Ni (II). *Chemical Engineering Journal*, 230, 396-405.
- Pujol, D., Liu, C., Gominho, J., Olivella, M., Fiol, N., Villaescusa, I., & Pereira, H. (2013). The chemical composition of exhausted coffee waste. *Industrial Crops and Products*, 50, 423-429.
- Pytlakowska, K., Kozik, V., & Dabioch, M. (2013). Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: a review. *Talanta*, 110, 202-228.
- Quang, D. T., Hien, N. K., Ai Nhung, N. T., Trung, N. T., Bao, N. C., & Diem Tran, P. T. (2015). A highly sensitive fluorescent chemosensor for simultaneous determination of Ag (I), Hg (II), and Cu (II) ions. *Vietnam Journal of Chemistry*, 53(2), 139-144.
- Radu, C. F., & Vladescu, L. (2012). Spectrometric Method for Copper (II) Determination at Trace Level. *REVISTA DE CHIMIE*, 63(2), 131-135.
- Rahbar, N., Jahangiri, A., Boumi, S., & Khodayar, M. J. (2014). Mercury removal from aqueous solutions with chitosan-coated magnetite nanoparticles optimized using the box-behnken design. *Jundishapur journal of natural pharmaceutical products*, 9(2).
- Rajesh, N., & Hari, M. (2008). Spectrophotometric determination of inorganic mercury (II) after preconcentration of its diphenylthiocarbazone complex on a cellulose column. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70(5), 1104-1108.
- Rao, Y., & Malkhede, S. S. A Review on Removal of Metal Ions using Low-Cost Adsorbents.
- Restrepo Acevedo, A. M. (2015). *Calibración y validación del muestreador pasivo seleccionado, para la determinación de mercurio y metales pesados, simulando las condiciones ambientales reales en el laboratorio*. Corporación Universitaria Lasallista.
- Riofrio Jumbo, D. F. (2016). Biomonitorio de mercurio en bivalvo anadara grandis en tres localidades de la región costera de la Provincia de el Oro.
- Rivera Machado, P. (2013). *Validación de la metodología para el análisis de mercurio en agua tratada y cruda, y estandarización del análisis de mercurio en pescados por el método de absorción atómica-vapor frío para el laboratorio de Análisis de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira*. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira. Retrieved from <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/3659/5430858R621.pdf?sequence=1>
- Rodriguez, S. C. (2012). Validación de un método analítico para la determinación de boro en muestras foliares de Citrus reticulata. *Revista Tumbaga*, 1(7).
- Rojas, H. A., Guerrero, D. C., Vásquez, O. Y., & Valencia, J. S. (2012). Aplicación del Modelo de Bohart y Adams en la Remoción de Mercurio de Drenajes de Minería por Adsorción con Carbón Activado. *Información tecnológica*, 23(3), 21-32.
- Romagoza, C. E. B., Varela, G. P., Calero, I. R., Cristobol, O. R., & Hechavarría, A. M. S. (2010). Validación del método de cuantificación de Carbonato de Calco en el polvo de SupleCal®. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 41, 1-7.
- Romberg, B., & Müller, H. (1997). Photometric screening-test for heavy metals under flow injection conditions using extractive determination with dithizone. *Analytica Chimica Acta*, 353(2), 165-172.

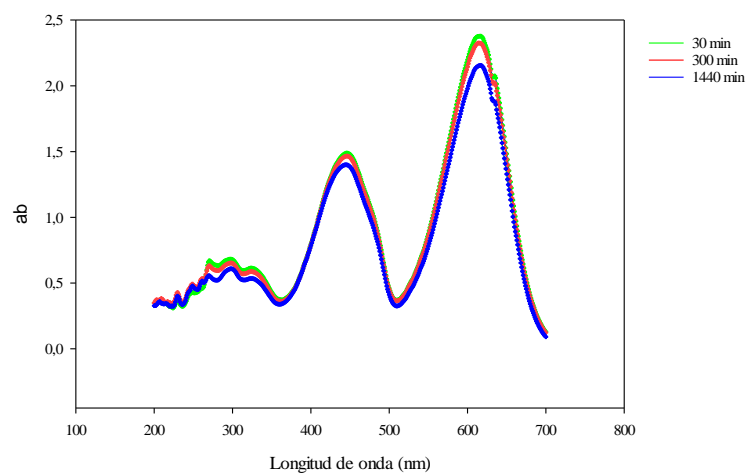
- Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and interfacial phenomena*: John Wiley & Sons.
- Rubio, D. I. C., Calderón, R. A. M., Gualtero, A. P., Acosta, D. R., & Rojas, I. J. S. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región*, 13(1), 73-90.
- Rubio, D. I. C., Calderón, R. A. M., Gualtero, A. P., Acosta, D. R., & Sandoval, J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región*, 13(1), 73-90.
- Ruengsitagoon, W., Chisvert, A., & Liawruangrath, S. (2010). Flow injection spectrophotometric determination of lead using 1, 5-diphenylthiocarbazone in aqueous micellar. *Talanta*, 81(1), 709-713.
- Saad, B., & Sultan, S. M. (1995). Extraction spectrophotometric determination of mercury (II) using thiocrown ethers and Bromocresol Green. *Talanta*, 42(10), 1349-1354.
- Sancenón, F., Martínez-Máñez, R., & Soto, J. (2001). 1, 3, 5-Triarylpen-2-en-1, 5-diones for the colorimetric sensing of the mercuric cation. *Chemical Communications*(21), 2262-2263.
- Sancenón, F., Martínez-Máñez, R., & Soto, J. (2001). Colourimetric detection of Hg 2+ by a chromogenic reagent based on methyl orange and open-chain polyazaoxaalkanes. *Tetrahedron Letters*, 42(26), 4321-4323.
- Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., & Encinas-Sánchez, V. *Heavy metals uptake from aqueous effluents by novel adsorbent derived from tannin extracts. Role of tannin source*. Paper presented at the IST World Sustainability Forum, 1-30 November 2011.
- Sánchez Contreras, J. C. (2010). *Metodologías analíticas para la determinación de metales tóxicos en muestras de interés ambiental*. (Magister en Ciencias Químicas), Universidad Nacional de Colombia. Retrieved from <http://www.bdigital.unal.edu.co/8170/1/juancarlosanchezcontreras.2010.pdf>
- Šandor, M., Geistmann, F., & Schuster, M. (1999). An anthracene-substituted benzoylthiourea for the selective determination of Hg (II) in micellar media. *Analytica Chimica Acta*, 388(1), 19-26.
- Sari, A., & Tuzen, M. (2009). Removal of mercury (II) from aqueous solution using moss (*Drepanocladus revolvens*) biomass: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of hazardous materials*, 171(1), 500-507.
- Sarker, K. C., & Ullaha, M. R. (2013). Determination of Trace Amount Of Copper (Cu) Using Uv-Vis Spectrophotometric Method.
- Sato, N., Mori, M., & Itabashi, H. (2013). Cloud point extraction of Cu (II) using a mixture of triton X-100 and dithizone with a salting-out effect and its application to visual determination. *Talanta*, 117, 376-381.
- Shar, G., & Bhanger, M. (2001). Spectroscopic determination of zinc with dithizone in anionic micellar media of dodecyl sulphate salt. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 23(2), 74-79.
- Shokrollahi, A., & Kashkoli, F. D. (2016). Determination of Violet Covasol as a cosmetic dye in water samples by a CPE-Scanometry method. *Chinese Chemical Letters*, 27(5), 659-665. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.01.020>
- Singh, U., & Kaushal, R. K. (2013). Treatment of waste water with low cost adsorbent: A review. *VSRD International Journal of Technical & Non-Technical Research*, 4(13), 33.

- Skoog D.A., W. D. M., Holler F.J. & Crouch S.R. . (2005). *Fundamentos de Química analítica* (I. T. E. S.A. Ed. octava edición ed.). Mexico.
- Solano, G., & Cesar, J. (2014). *Tratamiento electroquímico para la remoción de metales pesados en residuos líquidos peligrosos generados en los laboratorios de docencia de la Universidad del Cauca*.
- Soomro, R., Ahmed, M. J., & Memon, N. (2011). Simple and rapid spectrophotometric determination of trace level chromium using bis (salicylaldehyde) orthophenylenediamine in nonionic micellar media. *Turkish Journal of Chemistry*, 35(1), 155-170.
- Srivastava, S., & Goyal, P. (2010). *Novel biomaterials: decontamination of toxic metals from wastewater*: Springer Science & Business Media.
- Stalikas, C. D. (2002). Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(5), 343-355.
- Stefan, D. S., & Meghea, I. (2014). Mechanism of simultaneous removal of Ca ²⁺, Ni ²⁺, Pb ²⁺ and Al ³⁺ ions from aqueous solutions using Purolite® S930 ion exchange resin. *Comptes Rendus Chimie*, 17(5), 496-502.
- Surchi, K. M. S. (2011). Agricultural wastes as low cost adsorbents for Pb removal: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *International journal of chemistry*, 3(3), 103.
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18, 109-123.
- Topala, C. M., & Tataru, L. D. (2015). Infrared Spectra of Green Arabica Coffee Extraction using Supercritical Carbon Dioxide and Soxhlet Technique. *substance*, 15, 17.
- Tovar, C. T., Ortiz, Á. V., & Rangel, V. R. (2012). Biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio: una revisión. *Ingenium*, 6(14), 11-21.
- Trujillo Miranda, M. d. C. (2016). Eliminación de cromo (VI) de medios acuosos mediante biosorción con hueso de aceituna: Escalado del proceso y aplicación a la depuración de aguas reales.
- Uddin, M. N., Shah, N. M., Hossain, M. A., & Islam, M. M. (2014). Copper and mercury in food, biological and pharmaceutical samples: spectrophotometric estimation as Cu (DDTC) 2. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014.
- Ueno, K., Shiraishi, K., Tōgō, T., Yano, T., Yoshida, I., & Kobayashi, H. (1979). Dual-wavelength spectrophotometric determination of traces of mercury (II) with solubilized dithizone: An approach to simplified analytical procedures for environmental pollutants. *Analytica Chimica Acta*, 105, 289-295.
- UNEP, U. N. E. P. (2013). *Global Environment Outlook 2000* (Vol. 1): Routledge.
- Utomo, H. D., & Hunter, K. (2006). Adsorption of heavy metals by exhausted coffee grounds as a potential treatment method for waste waters. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 4, 504-506.
- Valencia Ríos, J. S., & Castellar Ortega, G. C. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 141-158.
- Valverde, J. M. L., González, F. G., & Pérez, A. B. (2008). *Efecto del pretatamiento de biomasa procedente de un hábitat eutrofizado sobre la bioadsorción de metales*

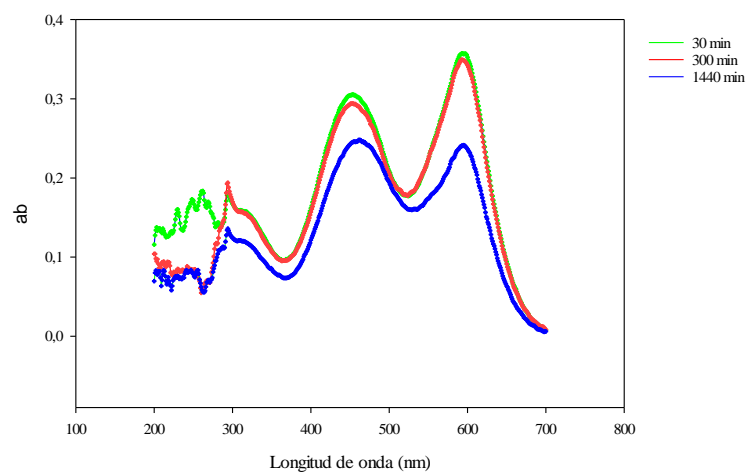
- pesados*. (doctorado), Universidad Complutense de Madrid, Madrid. Retrieved from <http://eprints.ucm.es/8620/1/T30768.pdf>
- Vergara Estupiñán, E. J., & Rodríguez Africano, P. E. (2015). Presencia de mercurio, plomo y cobre en tejidos de *Oreochromis niloticus*: sector de la cuenca alta del Río Chicamocha, vereda Volcán, Paipa, Colombia.
- Vizcaíno Mendoza, L., & Fuentes Molina, N. (2015). BIOSORPTION OF Cd, Pb AND Zn BY PRETREATED BIOMASS RED ALGAE, ORANGE PEEL AND TUNA. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 25(1), 43-60.
- Wang, X., Deng, W., Xie, Y., & Wang, C. (2013). Selective removal of mercury ions using a chitosan–poly (vinyl alcohol) hydrogel adsorbent with three-dimensional network structure. *Chemical Engineering Journal*, 228, 232-242.
- Wang, Z., Yin, P., Qu, R., Chen, H., Wang, C., & Ren, S. (2013). Adsorption kinetics, thermodynamics and isotherm of Hg (II) from aqueous solutions using buckwheat hulls from Jiaodong of China. *Food chemistry*, 136(3), 1508-1514.
- Webster, P. C. (2012). Not all that glitters: mercury poisoning in Colombia. *The Lancet*, 379(9824), 1379-1380.
- WHO, W. H. O. (2005). Mercury in Drinking-Water: 2005: WHO/SDE/WSH/05.08/10.
- Wu, C.-H., Kuo, C.-Y., & Guan, S.-S. (2016). Adsorption of heavy metals from aqueous solutions by waste coffee residues: kinetics, equilibrium, and thermodynamics. *Desalination and Water Treatment*, 57(11), 5056-5064.
- Wu, J., Zhao, H., Xiao, D., Chuong, P.-H., He, J., & He, H. (2016). Mixed hemimicelles solid-phase extraction of cephalosporins in biological samples with ionic liquid-coated magnetic graphene oxide nanoparticles coupled with high-performance liquid chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, 1454, 1-8. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.05.071>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184.
- YALÇINKAYA, Y., ARICA, M. Y., SOYSAL, L., DENİZLİ, A., GENÇ, Ö., & BEKTAŞ, S. (2002). Cadmium and mercury uptake by immobilized *Pleurotus sapidus*. *Turkish Journal of Chemistry*, 26(3), 441-452.
- Yordanova, D., Smirnova, I., & Jakobtorweihen, S. (2015). Molecular modeling of Triton X micelles: force field parameters, self-assembly, and partition equilibria. *Journal of chemical theory and computation*, 11(5), 2329-2340.
- Zabihi, M., Ahmadpour, A., & Asl, A. H. (2009). Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. *Journal of hazardous materials*, 167(1), 230-236.
- Zabihi, M., Ahmadpour, A., & Asl, A. H. (2011). Corrigendum to “Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell”[*Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 230–236]. *Journal of hazardous materials*, 185(1), 512.
- Zhu, C.-S., Wang, L.-P., & Chen, W.-b. (2009). Removal of Cu (II) from aqueous solution by agricultural by-product: peanut hull. *Journal of hazardous materials*, 168(2), 739-746.
- Zhu, Y., Zheng, Y., Wang, W., & Wang, A. (2015). Highly efficient adsorption of Hg (II) and Pb (II) onto chitosan-based granular adsorbent containing thiourea groups. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 218-226.

12 ANEXOS

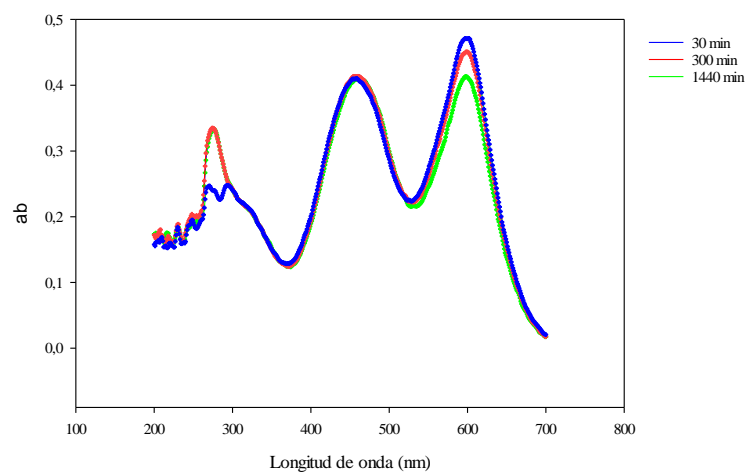
Anexo 1. Gráfica de absorbancia para ditizona en dioxano 99%



Anexo 2. Gráfica de absorbancia para ditizona en etanol 96%



Anexo 3. Gráfica de absorbancia para ditizona en Alcohol Isoamílico 99,5%



Anexo 4. Absorbancias dioxano 99% a diferentes tiempos

λ (nm)	Abs 60 min	Abs 300 min	Abs 1440 min
446	1,475	1,469	1,419
446	1,508	1,488	1,424
446	1,484	1,441	1,354
616	2,328	2,347	2,248
616	2,421	2,359	2,189
616	2,385	2,265	2,026

Anexo 5. Absorbancias etanol 96% a diferentes tiempos

λ (nm)	Abs 60 min	Abs 300 min	Abs 1440 min
454	0,319	0,310	0,226
454	0,275	0,308	0,265
454	0,322	0,264	0,245
593	0,373	0,375	0,202
593	0,301	0,384	0,280
593	0,398	0,289	0,241

Anexo 6. Absorbancias alcohol Isoamílico a diferentes tiempos

λ (nm)	Abs 60 min	Abs 300 min	Abs 1440 min
461	0,413	0,43	0,383
461	0,425	0,395	0,423
461	0,386	0,416	0,424
599	0,474	0,488	0,37
599	0,505	0,41	0,443
599	0,434	0,455	0,426

Anexo 7. Absorbancias disoluciones día uno

Concentración (mgL ⁻¹)	SDS 30min	Tritón x-100 30min	SDS 90min	Tritón x-100 90min	SDS 150min	Tritón x-100 150min
2	0,253	0,423	0,262	0,431	0,262	0,43
1,5	0,209	0,349	0,23	0,359	0,252	0,355
1	0,141	0,237	0,152	0,253	0,163	0,258
0,8	0,109	0,19	0,122	0,194	0,136	0,201
0,6	0,078	0,159	0,09	0,169	0,103	0,165
0,4	0,057	0,102	0,065	0,103	0,071	0,114
0,2	0,023	0,049	0,021	0,053	0,023	0,050
0,1	0,02	0,025	0,018	0,027	0,019	0,025

Anexo 8. Absorbancias disoluciones día dos

Concentración (mgL ⁻¹)	SDS 30min	Tritón x-100 30min	SDS 90min	Tritón x-100 90min	SDS 150min	Tritón x-100 150min
2	0,395	0,49	0,401	0,497	0,405	0,505
1,5	0,305	0,365	0,308	0,37	0,315	0,376
1	0,209	0,237	0,212	0,237	0,219	0,247
0,8	0,144	0,188	0,148	0,196	0,154	0,19
0,6	0,118	0,139	0,12	0,14	0,124	0,136
0,4	0,082	0,092	0,08	0,09	0,082	0,088
0,2	0,038	0,053	0,039	0,043	0,041	0,041
0,1	0,014	0,027	0,017	0,02	0,016	0,019

Anexo 9. Absorbancias disoluciones día tres

<i>Concentración (mgL⁻¹)</i>	<i>SDS 30min</i>	<i>Tritón x-100 30min</i>	<i>SDS 90min</i>	<i>Tritón x-100 90min</i>	<i>SDS 150min</i>	<i>Tritón x-100 150min</i>
2	0,321	0,489	0,318	0,501	0,332	0,503
1,5	0,252	0,379	0,25	0,391	0,264	0,391
1	0,171	0,247	0,169	0,253	0,18	0,261
0,8	0,166	0,198	0,159	0,205	0,171	0,208
0,6	0,101	0,147	0,097	0,149	0,114	0,155
0,4	0,08	0,099	0,075	0,101	0,084	0,104
0,2	0,057	0,049	0,038	0,048	0,043	0,049
0,1	0,016	0,03	0,015	0,026	0,018	0,026

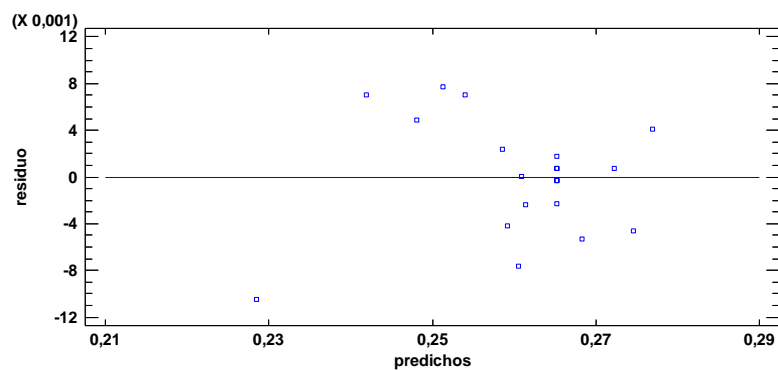
Anexo 10. Curva de calibración del compuesto de coordinación en SDS



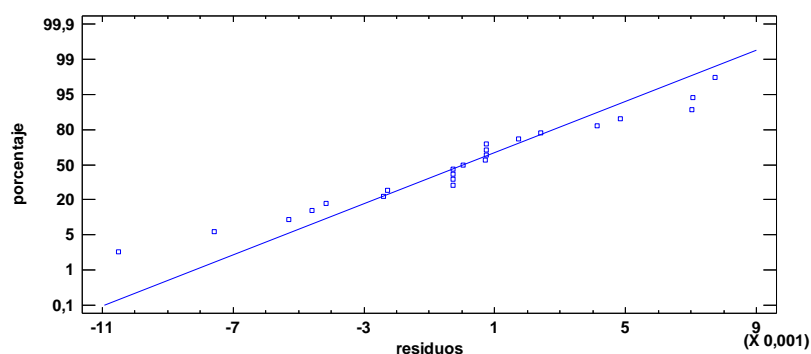
Anexo 11. Curva de calibración del compuesto de coordinación en Tritón x-100



Anexo 12. Gráfica de residuos para absorbancia



Anexo 13. Gráfica de probabilidad normal para residuos



Anexo 14. Datos para las curvas de calibración obtenidos para la estandarización del método

<i>Hg (II)</i> (mgL ⁻¹)	<i>Día uno</i>		<i>Día dos</i>		<i>Día tres</i>	
	replica 1	replica 2	replica 1	replica 2	replica 1	replica 2
2,5	0,657	0,656	0,647	0,643	0,646	0,653
2	0,525	0,529	0,522	0,513	0,522	0,523
1,5	0,399	0,398	0,396	0,389	0,393	0,394
1	0,271	0,272	0,274	0,265	0,261	0,272
0,8	0,219	0,216	0,217	0,213	0,211	0,219
0,6	0,165	0,163	0,167	0,160	0,16	0,164
0,4	0,112	0,112	0,112	0,107	0,108	0,111
0,2	0,063	0,058	0,058	0,052	0,054	0,057
0	0,006	0,006	0,007	0,007	0,008	0,008

Anexo 15. Datos obtenidos para las curvas de calibración para el análisis del efecto de matriz de café

<i>Hg (II)</i> (mgL ⁻¹)	<i>Día uno</i>		<i>Día dos</i>		<i>Día tres</i>	
	replica 1	replica 2	replica 1	replica 2	replica 1	replica 2
2,5	0,652	0,655	0,658	0,647	0,648	0,651
2	0,524	0,528	0,533	0,524	0,522	0,523
1,5	0,395	0,392	0,403	0,392	0,393	0,396
1	0,264	0,266	0,274	0,26	0,271	0,269
0,8	0,215	0,213	0,219	0,21	0,217	0,216
0,6	0,161	0,158	0,17	0,152	0,165	0,162
0,4	0,107	0,107	0,114	0,105	0,108	0,112
0,2	0,053	0,053	0,059	0,05	0,053	0,054
0	0,004	0,006	0,011	0,003	0,007	0,004

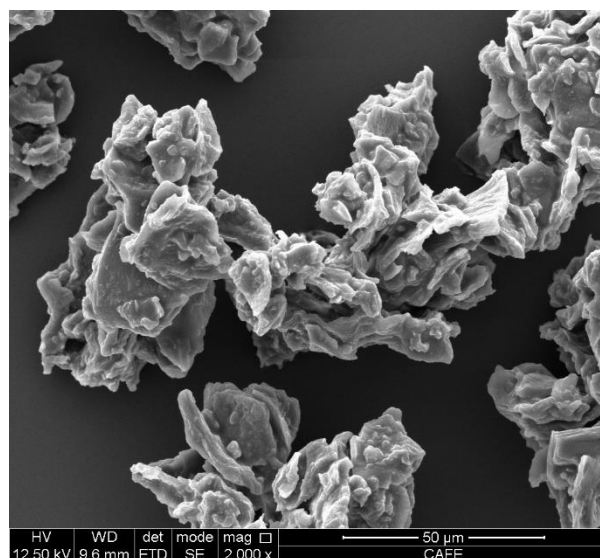
Anexo 16. Resultados de exactitud para disolución de Hg (II) en matriz de café

<i>Ab</i>	<i>Dosis muestra a medir (μL)</i>	<i>Ce (mgL^{-1})</i>	<i>Blanco (mgL^{-1})</i>	<i>Exactitud</i>
0,538	2500	8,156	0,029	97
0,541	2500	8,202	0,027	97
0,546	2500	8,279	0,022	98
0,543	2500	8,233	0,030	98
0,538	2500	8,156	0,026	97
0,543	2500	8,233	0,029	98
0,539	2500	8,171	0,026	97
0,542	2500	8,217	0,022	98
0,538	2500	8,156	0,027	97

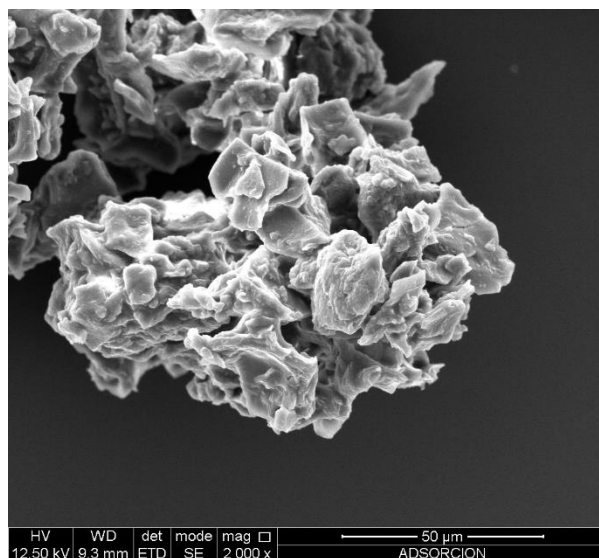
Anexo 17. Resultados de exactitud para disolución estándar de Hg (II)

<i>Ab</i>	<i>Dosis muestra a medir (μL)</i>	<i>Ce (mgL^{-1})</i>	<i>Blanco (mgL^{-1})</i>	<i>Exactitud</i>
0,254	1000	9,453	0,010	104
0,250	1000	9,299	0,010	102
0,255	1000	9,492	0,006	104
0,259	1000	9,646	0,006	106
0,251	1000	9,338	0,002	103
0,258	1000	9,607	0,002	105
0,258	1000	9,607	0,010	105
0,255	1000	9,492	0,006	104
0,257	1000	9,569	0,006	105

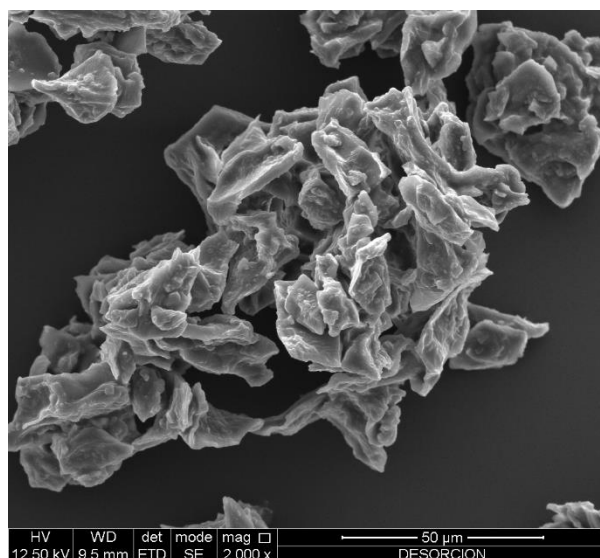
Anexo 18. Imagen SEM del residuo de café molido antes del proceso de adsorción



Anexo 19. Imagen SEM del residuo de café molido después del proceso de adsorción



Anexo 20. Imagen SEM del residuo de café molido después del proceso de desorción



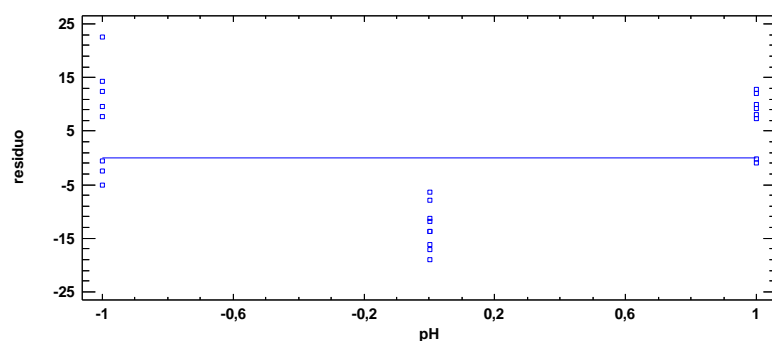
Anexo 21. Absorbancias del diseño 2⁴ con puntos estrella

<i>Ejecución</i>	<i>Factor</i>				<i>Dosis muestra a medir (μL)</i>	<i>Valores de absorbancia observados</i>	<i>Media de absorbancia</i>
	A	B	C	D			
1	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	500	0,336 0,340 0,343 0,304	0,340
2	0,0	0,0	0,0	0,0	500	0,303 0,301 0,327	0,303
3	0,0	0,0	2,0	0,0	500	0,322 0,325 0,340	0,325
4	2,0	0,0	0,0	0,0	1300	0,339 0,335 0,075	0,338
5*	0,0	-2,0	0,0	0,0	3000	0,077 0,075 0,388	0,076
6	-1,0	1,0	1,0	-1,0	250	0,387 0,387 0,330	0,387
7	-1,0	1,0	1,0	1,0	300	0,330 0,328 0,321	0,329
8	0,0	2,0	0,0	0,0	200	0,326 0,330 0,336	0,326
9	-1,0	-1,0	-1,0	1,0	1400	0,333 0,330 0,404	0,333
10	1,0	-1,0	-1,0	1,0	2200	0,398 0,397	0,400

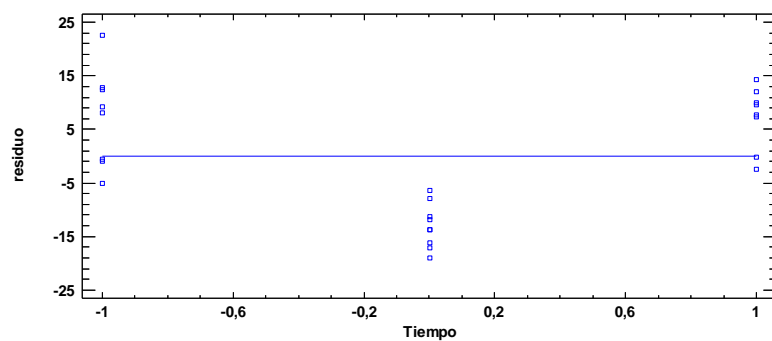
11	0,0	0,0	0,0	0,0	500	0,324 0,325 0,324 0,315	0,324
12	0,0	0,0	0,0	0,0	500	0,315 0,314 0,285	0,315
13	-1,0	-1,0	1,0	-1,0	600	0,286 0,273 0,436	0,281
14	1,0	1,0	-1,0	1,0	400	0,433 0,432 0,407	0,434
15	0,0	0,0	-2,0	0,0	400	0,407 0,390 0,412	0,401
16	1,0	1,0	-1,0	-1,0	280	0,413 0,413 0,414	0,413
17	1,0	-1,0	1,0	1,0	1800	0,412 0,412 0,316	0,413
18	0,0	0,0	0,0	0,0	500	0,318 0,310 0,383	0,315
19	1,0	1,0	1,0	1,0	400	0,382 0,381 0,341	0,382
20	-1,0	-1,0	1,0	1,0	1700	0,342 0,341 0,528	0,341
21	1,0	-1,0	-1,0	-1,0	1200	0,529 0,530 0,345	0,529
22	0,0	0,0	0,0	0,0	500	0,346 0,345 0,297	0,345
23	0,0	0,0	0,0	0,0	500	0,298 0,298 0,327	0,298
24	0,0	0,0	0,0	0,0	500	0,330 0,327 0,320	0,328
25	-2,0	0,0	0,0	0,0	350	0,328 0,330 0,351	0,326
26	0,0	0,0	0,0	0,0	500	0,355 0,354 0,326	0,353
27	0,0	0,0	0,0	2,0	550	0,330 0,334 0,500	0,330
28	1,0	-1,0	1,0	-1,0	1500	0,501 0,502	0,501
29	0,0	0,0	0,0	-2,0	350	0,412 0,385	0,389

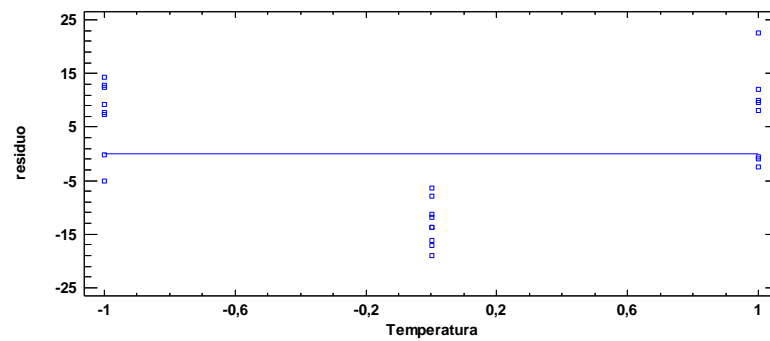
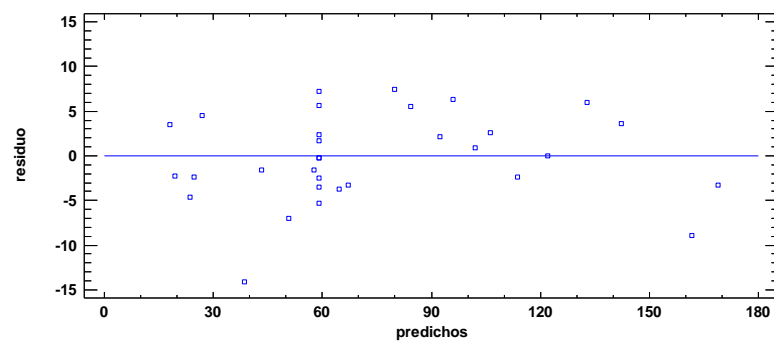
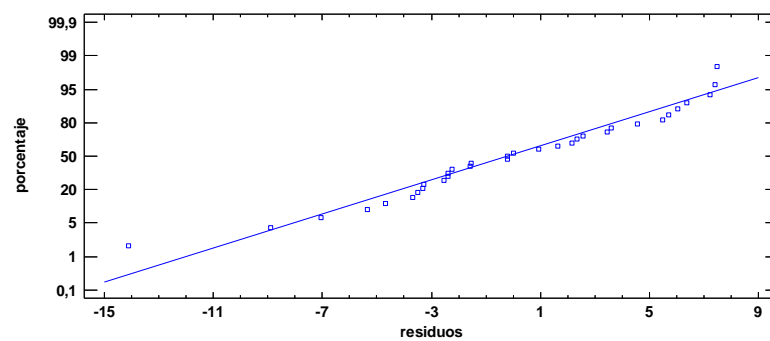
						0,370	
						0,355	
30	-1,0	1,0	-1,0	-1,0	200	0,350	0,353
						0,353	
						0,344	
31	1,0	1,0	1,0	-1,0	300	0,349	0,348
						0,350	
						0,289	
32	0,0	0,0	0,0	0,0	500	0,286	0,288
						0,289	
						0,357	
33	-1,0	1,0	-1,0	1,0	300	0,354	0,355
						0,354	

Anexo 22. Gráfica de residuos para concentración final vs pH

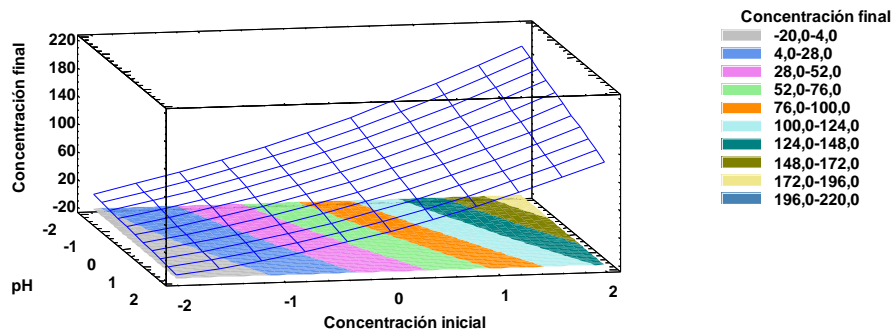


Anexo 23. grafica de residuos para concentración final vs tiempo

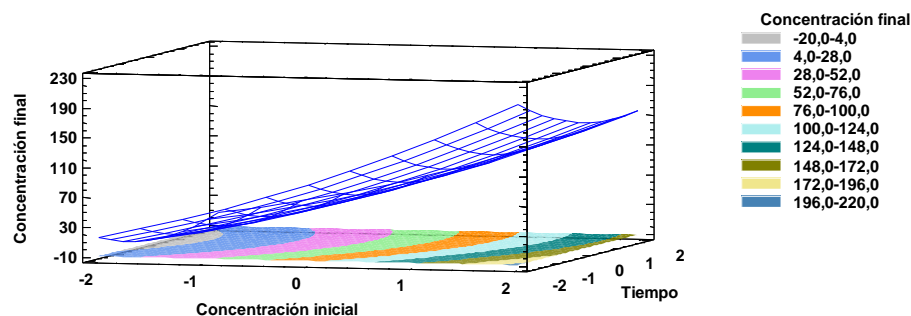


Anexo 24. Residuos para concentración vs temperatura*Anexo 25. Gráfica de residuos para concentración**Anexo 26. Gráfica de probabilidad para Residuos*

Anexo 27. Superficie de respuesta para la interacción concentración inicial vs pH



Anexo 28. Superficie de respuesta para la interacción concentración inicial vs tiempo



Anexo 29. Datos primer ensayo de cinética de adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido

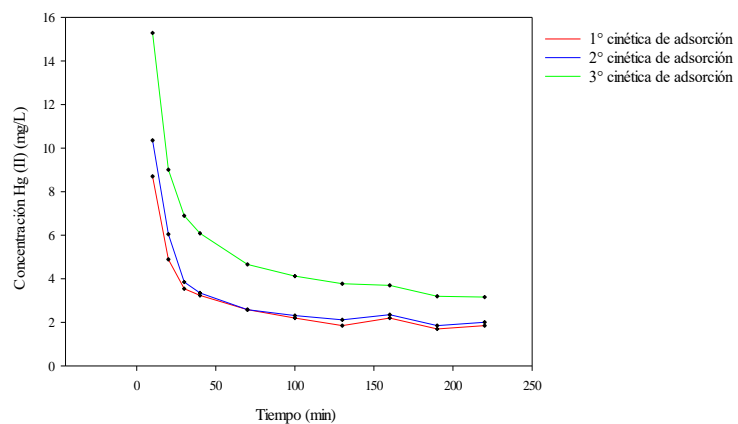
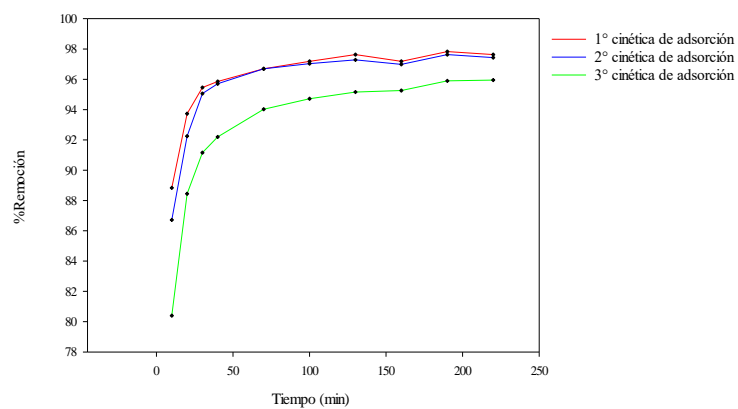
Tiempo (min)	Abs1	[Hg(DTZ) ₂]	Abs2	[Hg(DTZ) ₂]	Promedio [Hg(DTZ) ₂]	Dosis muestra a medir (μL)	Concentración final (mgL ⁻¹)	Remoción %
0	0,416	1,569	0,420	1,585	1,577	200	78,841	-1,100
10	0,121	0,433	0,122	0,437	0,435	500	8,702	88,841
20	0,072	0,245	0,072	0,245	0,245	500	4,890	93,729
30	0,055	0,179	0,054	0,175	0,177	500	3,543	95,457
40	0,048	0,152	0,053	0,171	0,162	500	3,235	95,852
70	0,045	0,141	0,039	0,117	0,129	500	2,580	96,692
100	0,038	0,114	0,036	0,106	0,110	500	2,195	97,185
130	0,032	0,090	0,033	0,094	0,092	500	1,848	97,630
160	0,029	0,079	0,045	0,141	0,110	500	2,195	97,185
190	0,031	0,087	0,030	0,083	0,085	500	1,694	97,827
220	0,032	0,090	0,033	0,094	0,092	500	1,848	97,630

Anexo 30. Datos segundo ensayo de cinética de adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Abs1</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Abs2</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Promedio [Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Dosis muestra a medir (μL)</i>	<i>Concentración final (mgL⁻¹)</i>	<i>Remoción %</i>
0	0,412	1,554	0,424	1,600	1,577	200	78,841	-1,100
10	0,142	0,514	0,144	0,522	0,518	500	10,358	86,717
20	0,087	0,302	0,087	0,302	0,302	500	6,045	92,248
30	0,058	0,191	0,059	0,194	0,193	500	3,851	95,062
40	0,051	0,164	0,053	0,171	0,168	500	3,350	95,704
70	0,045	0,141	0,039	0,117	0,129	500	2,580	96,692
100	0,038	0,114	0,039	0,117	0,116	500	2,310	97,037
130	0,035	0,102	0,037	0,110	0,106	500	2,118	97,284
160	0,039	0,117	0,039	0,117	0,117	500	2,349	96,988
190	0,032	0,090	0,033	0,094	0,092	500	1,848	97,630
220	0,036	0,106	0,033	0,094	0,100	500	2,002	97,432

Anexo 31. Datos tercer ensayo de cinética de adsorción de mercurio (II) por residuo de café molido

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Abs1</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Abs2</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Promedio [Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Dosis muestra a medir (μL)</i>	<i>Concentración final (mgL⁻¹)</i>	<i>Remoción %</i>
0	0,428	1,615	0,434	1,638	1,627	200	81,344	-4,310
10	0,207	0,764	0,207	0,764	0,764	500	15,287	80,397
20	0,124	0,445	0,127	0,456	0,451	500	9,010	88,446
30	0,097	0,341	0,099	0,348	0,345	500	6,893	91,161
40	0,089	0,310	0,086	0,298	0,304	500	6,084	92,198
70	0,069	0,233	0,069	0,233	0,233	500	4,659	94,025
100	0,063	0,210	0,061	0,202	0,206	500	4,120	94,717
130	0,055	0,179	0,060	0,198	0,189	500	3,774	95,161
160	0,057	0,187	0,056	0,183	0,185	500	3,697	95,260
190	0,051	0,164	0,049	0,156	0,160	500	3,196	95,902
220	0,050	0,160	0,049	0,156	0,158	500	3,157	95,951

Anexo 32. Gráficas de cinética de adsorción*Anexo 33. Gráfica primer ensayo porcentaje de remoción de mercurio (II)*

Anexo 34. Tabla de datos 1° isoterma

C_o (mgL ⁻¹)	Abs1	[Hg(DTZ) ₂]	Abs2	[Hg(DTZ) ₂]	Abs3	[Hg(DTZ) ₂]	promedio [Hg(DTZ) ₂]	Dosis muestra a medir (μL)	C_e (mgL ⁻¹)
50	0,053	0,171	0,056	0,183	0,054	0,175	0,173	3000	0,578
60	0,075	0,256	0,076	0,260	0,073	0,248	0,252	3000	0,841
70	0,102	0,360	0,102	0,360	0,100	0,352	0,356	3000	1,187
80	0,127	0,456	0,123	0,441	0,124	0,445	0,451	3000	1,502
90	0,143	0,518	0,148	0,537	0,145	0,526	0,522	3000	1,739
100	0,257	0,957	0,280	1,045	0,265	0,988	0,972	3000	3,241
110	0,386	1,454	0,395	1,488	0,394	1,484	1,469	3000	4,897

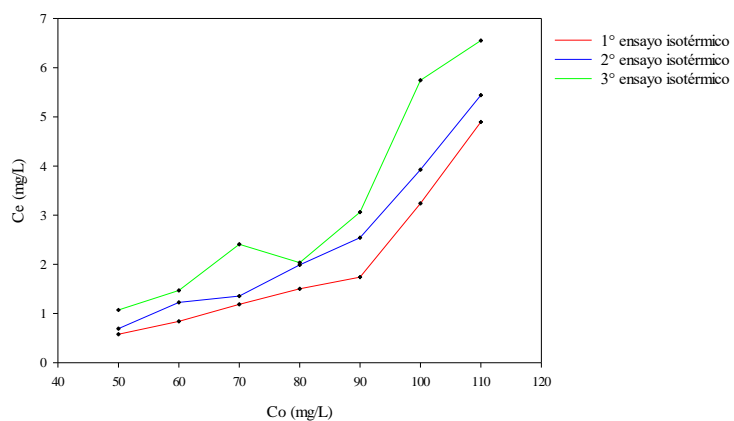
Anexo 35. Tabla de datos 2° isoterma

C_o (mgL ⁻¹)	Abs1	[Hg(DTZ) ₂]	Abs2	[Hg(DTZ) ₂]	Abs3	[Hg(DTZ) ₂]	promedio [Hg(DTZ) ₂]	Dosis muestra a medir (μL)	C_e (mgL ⁻¹)
50	0,065	0,218	0,063	0,210	0,060	0,198	0,208	3000	0,693
60	0,103	0,364	0,104	0,368	0,105	0,372	0,368	3000	1,226
70	0,114	0,406	0,115	0,410	0,114	0,406	0,406	3000	1,354
80	0,163	0,595	0,166	0,606	0,164	0,599	0,597	3000	1,989
90	0,207	0,764	0,207	0,764	0,206	0,760	0,762	3000	2,541
100	0,316	1,184	0,310	1,161	0,313	1,173	1,178	3000	3,928
110	0,430	1,623	0,439	1,658	0,435	1,642	1,633	3000	5,442

Anexo 36. Tabla de datos 3° isoterma

C_o (mgL ⁻¹)	Abs1	[Hg(DTZ) ₂]	Abs2	[Hg(DTZ) ₂]	Abs3	[Hg(DTZ) ₂]	promedio [Hg(DTZ) ₂]	Dosis muestra a medir (μL)	C_e (mgL ⁻¹)
50	0,090	0,314	0,092	0,322	0,094	0,329	0,322	3000	1,072
60	0,124	0,445	0,122	0,437	0,122	0,437	0,441	3000	1,470
70	0,184	0,676	0,191	0,703	0,208	0,768	0,722	3000	2,407
80	0,167	0,610	0,167	0,610	0,167	0,610	0,610	3000	2,034
90	0,247	0,918	0,245	0,911	0,247	0,918	0,918	3000	3,061
100	0,457	1,727	0,456	1,723	0,455	1,719	1,723	3000	5,744
110	0,518	1,962	0,529	2,004	0,520	1,970	1,966	3000	6,552

Anexo 37. Gráfica del efecto de la concentración inicial del ion en la adsorción de mercurio (II)



Anexo 38. Tabla de datos 1° cinética de desorción HCl 0,5M

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Abs1</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Abs2</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Promedio [Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Dosis muestra a medir (μL)</i>	<i>C_f (mgL⁻¹)</i>
0	0,005	-0,013	0,005	-0,013	-0,013	500	-0,270
15	0,425	1,602	0,432	1,631	1,616	500	32,326
30	0,474	1,791	0,478	1,808	1,799	500	35,984
45	0,489	1,848	0,496	1,877	1,863	500	37,255
60	0,500	1,893	0,500	1,893	1,893	500	37,851
90	0,502	1,898	0,506	1,914	1,906	500	38,121
120	0,507	1,920	0,501	1,896	1,908	500	38,159
150	0,518	1,960	0,522	1,975	1,968	500	39,353
180	0,512	1,937	0,516	1,952	1,945	500	38,891
210	0,516	1,952	0,522	1,977	1,965	500	39,295

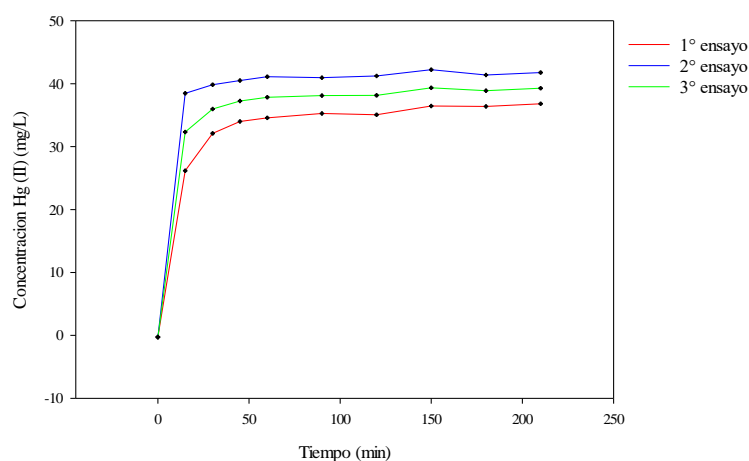
Anexo 39. Tabla de datos 2° cinética de desorción HCl 0,5M

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Abs1</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Abs2</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Promedio [Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Dosis muestra a medir (μL)</i>	<i>C_f (mgL⁻¹)</i>
0	0,005	-0,013	0,006	-0,010	-0,012	500	-0,231
15	0,347	1,303	0,350	1,315	1,309	500	26,184
30	0,424	1,600	0,427	1,611	1,606	500	32,114
45	0,446	1,685	0,454	1,715	1,700	500	34,001
60	0,460	1,739	0,455	1,719	1,729	500	34,578
90	0,465	1,758	0,468	1,769	1,764	500	35,271
120	0,464	1,754	0,464	1,754	1,754	500	35,079
150	0,480	1,816	0,484	1,831	1,823	500	36,465
180	0,480	1,816	0,482	1,823	1,819	500	36,388
210	0,486	1,839	0,487	1,843	1,841	500	36,812

Anexo 40. Tabla de datos 3° cinética de desorción HCl 0,5M

Tiempo (min)	Abs1	[Hg(DTZ) ₂]	Abs2	[Hg(DTZ) ₂]	Promedio [Hg(DTZ) ₂]	Dosis muestra a medir (μL)	C _f (mgL ⁻¹)
0	0,005	-0,013	0,004	-0,017	-0,015	500	-0,308
15	0,502	1,900	0,514	1,946	1,923	500	38,467
30	0,523	1,981	0,529	2,004	1,993	500	39,854
45	0,531	2,012	0,538	2,039	2,025	500	40,508
60	0,540	2,047	0,545	2,066	2,056	500	41,124
90	0,538	2,039	0,543	2,058	2,049	500	40,970
120	0,550	2,085	0,538	2,039	2,062	500	41,240
150	0,555	2,104	0,559	2,120	2,112	500	42,241
180	0,543	2,058	0,549	2,081	2,070	500	41,394
210	0,545	2,066	0,557	2,112	2,089	500	41,779

Anexo 41. Cinética de desorción de Hg (II) en HCl 0,5M

Anexo 42. Tabla de datos 1° cinética de desorción HNO₃ 0,5M

Tiempo (min)	Abs1	[Hg(DTZ) ₂]	Abs2	[Hg(DTZ) ₂]	Promedio [Hg(DTZ) ₂]	Dosis muestra a medir (μL)	C _f (mgL ⁻¹)
0	0,007	-0,006	0,010	0,006	0,000	500	0,000
15	0,111	0,395	0,114	0,406	0,400	500	8,009
30	0,141	0,510	0,145	0,526	0,518	500	10,358
45	0,154	0,560	0,153	0,556	0,558	500	11,167
60	0,160	0,583	0,165	0,603	0,593	500	11,860
90	0,168	0,614	0,167	0,610	0,612	500	12,245
120	0,177	0,649	0,180	0,660	0,655	500	13,092
150	0,178	0,653	0,183	0,672	0,662	500	13,246
180	0,178	0,653	0,185	0,680	0,666	500	13,323
210	0,189	0,695	0,186	0,683	0,689	500	13,785

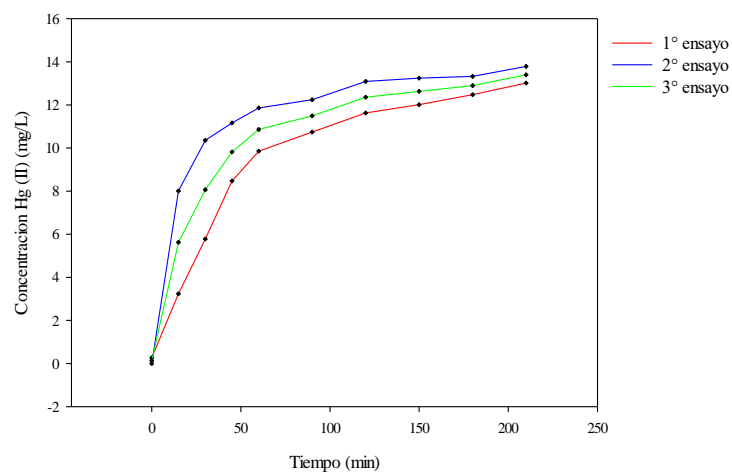
Anexo 43. Tabla de datos 2° cinética de desorción HNO_3 0,5M

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Abs1</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Abs2</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Promedio [Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Dosis muestra a medir (μL)</i>	<i>C_f (mgL⁻¹)</i>
0	0,010	0,004	0,011	0,010	0,007	500	0,135
15	0,081	0,279	0,082	0,283	0,281	500	5,622
30	0,112	0,397	0,115	0,410	0,403	500	8,067
45	0,135	0,487	0,137	0,495	0,491	500	9,819
60	0,148	0,535	0,152	0,551	0,543	500	10,859
90	0,157	0,572	0,159	0,578	0,575	500	11,494
120	0,170	0,622	0,168	0,614	0,618	500	12,360
150	0,172	0,630	0,173	0,633	0,631	500	12,630
180	0,175	0,641	0,177	0,649	0,645	500	12,899
210	0,184	0,674	0,182	0,666	0,670	500	13,400

Anexo 44. Tabla de datos 3° cinética de desorción HNO_3 0,5M

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Abs1</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Abs2</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Promedio [Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Dosis muestra a medir (μL)</i>	<i>C_f (mgL⁻¹)</i>
0	0,012	0,013	0,012	0,013	0,013	500	0,270
15	0,051	0,164	0,050	0,160	0,162	500	3,235
30	0,082	0,283	0,085	0,295	0,289	500	5,776
45	0,116	0,414	0,121	0,433	0,424	500	8,471
60	0,135	0,487	0,138	0,499	0,493	500	9,858
90	0,146	0,529	0,150	0,545	0,537	500	10,743
120	0,163	0,595	0,156	0,568	0,581	500	11,629
150	0,166	0,606	0,163	0,595	0,601	500	12,014
180	0,172	0,630	0,169	0,618	0,624	500	12,476
210	0,178	0,653	0,177	0,649	0,651	500	13,015

Anexo 45. Comportamiento de desorción de mercurio (II) en HNO_3 0,5 M



Anexo 46. Datos evaluación de concentración de HCl en el proceso de desorción

Concentración HCl (molL^{-1})	Tiempo (min)	Abs1	[Hg(DTZ) ₂]	Abs2	[Hg(DTZ) ₂]	Abs3	[Hg(DTZ) ₂]	Promedio [Hg(DTZ) ₂]	Dosis muestra a medir (μL)	Hg (II)final (mgL^{-1})
0,1	90	0,221	0,818	0,233	0,864	0,236	0,876	0,853	250	34,116
0,1	90	0,225	0,834	0,238	0,884	0,240	0,891	0,870	250	34,784
0,1	90	0,230	0,853	0,212	0,784	0,213	0,787	0,808	250	32,319
0,5	90	0,287	1,072	0,293	1,095	0,296	1,107	1,092	250	43,666
0,5	90	0,269	1,003	0,292	1,092	0,285	1,065	1,053	250	42,126
0,5	90	0,275	1,026	0,276	1,030	0,277	1,034	1,030	250	41,201
1	90	0,294	1,099	0,303	1,134	0,300	1,122	1,119	250	44,744
1	90	0,298	1,115	0,306	1,146	0,321	1,203	1,155	250	46,181
1	90	0,313	1,173	0,302	1,130	0,299	1,119	1,140	250	45,617

Anexo 47. Evaluación de la regeneración de residuo de café molido

<i>Concentración HCl (molL⁻¹)</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Abs1</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Abs2</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Abs3</i>	<i>[Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Promedio [Hg(DTZ)₂]</i>	<i>Dosis muestra a medir (μL)</i>	<i>Hg (II)final (mgL⁻¹)</i>
0,1	352	0,332	1,246	0,349	1,311	0,350	1,315	1,291	250	51,624
0,1	352	0,349	1,311	0,342	1,284	0,357	1,342	1,312	250	52,496
0,1	352	0,423	1,596	0,434	1,638	0,428	1,615	1,617	250	64,664
0,5	352	0,380	1,430	0,383	1,442	0,373	1,404	1,425	250	57,015
0,5	352	0,409	1,542	0,414	1,561	0,414	1,561	1,555	250	62,200
0,5	352	0,384	1,446	0,392	1,477	0,386	1,454	1,459	250	58,349
1	352	0,330	1,238	0,342	1,284	0,343	1,288	1,270	250	50,802
1	352	0,404	1,523	0,414	1,561	0,414	1,561	1,549	250	61,943
1	352	0,423	1,596	0,439	1,658	0,440	1,662	1,638	250	65,537

